

e integraremos respecto de p , hecho lo cual el resultado debe multiplicarse todavía por $2l+1$ (multiplicidad de la degeneración según las direcciones del momento cinético orbital) y sumarse respecto de l :

$$\sum_p e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) e^{-p^2/mT} dp.$$

Para las partículas que obedecen a la estadística de Bose y que carecen de spin, las funciones de onda de coordenadas deben ser simétricas; esto significa que sólo son admisibles los valores de l pares, con lo que la suma respecto de l se extenderá a todos los números pares únicamente.

En el movimiento libre todas las fases $\delta_l = 0$. Por consiguiente, la expresión que queda al hacer $\delta_l = 0$ es la parte de la suma de la que debe prescindirse por no estar ligada con la interacción de los átomos. De esta manera, obtenemos para el valor Z_{int} buscado la siguiente expresión:

$$Z_{\text{int}} = \sum_n e^{i\epsilon_n/T} + \frac{1}{\pi} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mT} dp, \quad (77.4)$$

y el coeficiente del virial $B = B_{\text{ic}} + B_{\text{int}}$ es igual a

$$B(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} (1 + 16Z_{\text{int}}). \quad (77.5)$$

Como es sabido, las fases δ_l determinan la amplitud de la dispersión de las partículas que se mueven en el campo $U_{12}(r)$ de acuerdo con la fórmula *

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip} \sum_l (2l+1)(e^{2it\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta),$$

donde P_l son los polinomios de Legendre y θ es el ángulo formado por las direcciones de incidencia y de dispersión; la suma se extiende, en el presente caso, a todos los valores pares de l . Debido a esto, resulta posible expresar la integral en (77.4) en función de la amplitud de dispersión. En efecto, es fácil verificar, mediante la sustitución directa de la expresión de $f(\theta)$, la validez de la siguiente relación:

$$\sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2\hbar} \frac{d}{dp} \{p[f(0) + f^*(0)]\} + \frac{i}{4\pi\hbar^2} \int p^2 \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) d\omega.$$

* Véase Mecánica cuántica, § 122. La sección eficaz de dispersión en el elemento de ángulo sólido $d\omega$ es $|f(\theta)|^2 d\omega$.

La suma que aparece en el primer miembro figura precisamente en el integrando de (77.4), y como resultado de su substitución (y de la integración por partes de uno de los términos) obtenemos:

$$Z_{\text{int}} = \sum_n e^{i\epsilon_n/T} + \frac{1}{\pi\hbar m T} \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/mT} [f(0) + f^*(0)] dp + \\ + \frac{i}{(2\pi\hbar)^2} \int \int p^2 e^{-p^2/mT} \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) dp . \quad (77.6)$$

Si en el campo $U_{12}(r)$ se tienen niveles discretos, para temperaturas suficientemente bajas la dependencia $B(T)$ respecto de la temperatura vendrá determinada fundamentalmente por la suma respecto de los niveles discretos, que crece exponencialmente al disminuir T . Sin embargo, es también posible que tales niveles no existan; entonces el coeficiente del virial dependerá de la temperatura según una ley potencial (si se tiene en cuenta que para $p \rightarrow 0$ la amplitud de dispersión tiende a un límite constante, es fácil hallar que, para temperaturas suficientemente bajas, B estará determinado fundamentalmente por el término B).

Nótese que en el caso de una interacción débil, cuando los choques de las partículas se pueden representar en la aproximación de Born, la amplitud de dispersión es pequeña y puede omitirse el tercer término en (77.6), cuadrático en esta amplitud. Cuando la interacción es débil, no existen estados ligados y, por ello, tampoco existe el primer término en (77.6). Utilizando la conocida fórmula para la amplitud de dispersión $f(0)$ en la aproximación de Born, que la hace proporcional a la integral $\int U_{12} r^2 dr$, es fácil comprobar que la expresión para F coincide exactamente con la fórmula (32.3) (sin el término cuadrático), como debía ser en este caso.

PROBLEMA

Determinar, en el caso cuasiclásico, la corrección cuántica (de orden \hbar^2) al coeficiente del virial $B(T)$ de un gas monoatómico.

Solución. La corrección a la energía libre clásica viene dada por la fórmula (33.15). Teniendo presente que, en nuestro caso, únicamente cuenta la interacción binaria de los átomos y que U_{12} es función tan sólo de la distancia entre ellos, se encuentra:

$$B_{cc} = \frac{\pi\hbar^2}{6mT^3} \int_0^\infty \left(\frac{d_{12}}{dr} \right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2 dr.$$

Esta expresión representa la corrección al valor principal, el clásico, dado por la fórmula (72.5). Obsérvese que $B_{cc} > 0$.

§ 78. Gas de Bose «casi perfecto» degenerado

La cuestión relativa a las propiedades termodinámicas de un gas fuertemente

degenerado « casi perfecto » (en el párrafo anterior se examinó el caso de degeneración débil) no tiene una significación física directa, ya que los gases que realmente existen en la naturaleza se condensan a las temperaturas próximas al cero absoluto. Con todo, teniendo en cuenta el interés metódico fundamental de esta cuestión, tiene sentido examinarla para el modelo imaginario de un gas cuyas partículas interactúan de tal manera que queda excluida la condensación.

La condición de que un gas sea « débilmente imperfecto » se reduce a que sea pequeño el « radio de acción » de las fuerzas moleculares a comparado con la distancia media entre partículas $l \sim (V/N)^{1/3}$. Junto con la condición $a \ll l$, valdrá también la desigualdad

$$ka \ll 1 \quad (78.1)$$

donde $k = p/\hbar$ son los números de onda de las partículas del gas. En condiciones de fuerte degeneración, la validez de una tal desigualdad es ya evidente por consideraciones de dimensión; cabe convencerse también de ella mediante una estimación indirecta del orden de magnitud de los impulsos de las partículas *.

Consideraremos aquí tan sólo las interacciones binarias entre partículas (designando de nuevo por U_{12} la energía de interacción de dos de ellas). Nuestro fin consiste en calcular los primeros términos del desarrollo de las magnitudes termodinámicas en potencias de la razón a/l , aplicando, de una u otra forma, la teoría cuántica de perturbaciones. La dificultad consiste en que, debido al rápido aumento de la energía de interacción U cuando las distancias entre las partículas son pequeñas, la teoría de perturbaciones (la llamada *aproximación de Born*) de hecho no es directamente aplicable a las colisiones entre ellas. Esta dificultad se puede evitar, sin embargo, de la siguiente manera.

En la aproximación de Born, la sección eficaz de dispersión en el choque de dos partículas de masa m viene dada por el cuadrado del módulo de la « amplitud de dispersión »:

$$f = -\frac{m}{4\pi\hbar^2} \int U_{12} e^{-iqr} dV$$

donde $\hbar q$ es el impulso cedido en el choque **. Si se cumple la condición (78.1), es decir, para colisiones « lentas, en todo el dominio fundamental de integración es

* Para un gas de Fermi degenerado, el orden de magnitud del impulso límite resulta de la fórmula (56.2): $p_0/\hbar \sim (N/V)^{1/3} \ll 1/a$. Para un gas de Bose, veremos más adelante que la masa fundamental de las partículas (fuera del « condensado ») posee impulsos $p/\hbar \sim \sqrt{aN/V}$, para los que es también válida la desigualdad (78.1).

** Véase *Mecánica cuántica*, § 125.

La sección eficaz de dispersión en el elemento de ángulo sólido (en el sistema del centro de masas) es $d\sigma = |f|^2$ si no se tiene en cuenta la identidad cuántica de las partículas. Pero si se considera ésta, la sección eficaz es $d\sigma = 4|f|^2 d\Omega$ donde para obtener la sección eficaz total hay que integrar $d\sigma$ sobre un hemisferio (y no sobre la esfera completa).

$q \cdot r \ll 1$. En estas condiciones, la amplitud tiende a un límite constante que representaremos* aquí por — a :

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2} U_0, \quad U_0 = \int U_{12}(r) dV. \quad (78.2)$$

Dado que esta magnitud determina por completo las propiedades de las colisiones, también ella debe determinar (en los casos en los que es aplicable la aproximación de Born) las propiedades termodinámicas del gas.

Resulta de aquí la posibilidad de aplicar el siguiente procedimiento: substituyamos formalmente la verdadera energía U_{12} por otra función con el mismo valor de la amplitud de dispersión, pero que permita la aplicación de la teoría de perturbaciones. En tanto el resultado final del cálculo contenga U_{12} tan sólo en la forma de la amplitud de dispersión (es decir, en tanto valga la aproximación considerada) este resultado coincidirá con aquel al que conduciría la interacción real.

Comenzaremos por el problema de calcular el espectro energético de los estados débilmente excitados de un gas de Bose casi perfecto. Conforme ha demostrado N. N. BOGORIUBOV (1947), esto se puede hacer aplicando la teoría de perturbaciones al método de segunda cuantificación.

El hamiltoniano de un sistema de N partículas (que supondremos sin spin), teniendo en cuenta solamente la interacción binaria entre ellas, en el método de segunda cuantificación se escribe en la forma **

$$H = \sum_p \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p + \frac{1}{2} \sum U_{p_1, p_2}^{p'_1, p'_2} \hat{a}_{p'_1}^\dagger \hat{a}_{p'_2}^\dagger \hat{a}_{p_2} \hat{a}_{p_1}. \quad (78.3)$$

Aquí \hat{a}_p^\dagger , \hat{a}_p son los operadores de «creación» y de «destrucción» de una partícula libre con impulso p , es decir, en un estado que se describe (en el volumen V) por la función de onda

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ip \cdot r / \hbar}.$$

El primer término en (78.3) corresponde a la energía cinética de las partículas, y el segundo, a la potencial. En este último, la suma se extiende a todos los valores de los impulsos de los pares de partículas que cumplen la ley de conservación del impulso en las colisiones:

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2;$$

* La magnitud a se llama a veces *longitud de dispersión*.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 64.

tan sólo con esta condición son diferentes de cero los elementos de matriz

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2}^{\mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2} &= \frac{1}{V_2} \int \int \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_1) \cdot \mathbf{r}_1 + \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_2) \cdot \mathbf{r}_2 U_{12}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{V} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} U_{12}(\mathbf{r}) dV \end{aligned} \quad (78.4)$$

donde $\mathbf{p} = \mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}_2 = -(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}_1)$ es la variación del impulso de una partícula en la colisión. Dado que en nuestro caso los impulsos de las partículas, según (78.1), se suponen pequeños, en todos los términos que realmente cuentan en la suma se puede substituir los elementos de matriz por su valores para $\mathbf{p} = 0$, es decir, cabe escribir:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\hat{p}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{U_0}{2V} \sum \hat{a}_{\mathbf{p}_1}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_2}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_3} \hat{a}_{\mathbf{p}_4}. \quad (78.5)$$

El punto de partida para la aplicación de la teoría de perturbaciones al hamiltoniano (78.5) consiste en la siguiente observación. En el estado fundamental de un gas de Bose perfecto, todas las partículas se encuentran en el «condensado», es decir, en el estado de energía nula: $N_0 = N$, $N_{\mathbf{p}} = 0$ ($\mathbf{p} \neq 0$). En cambio, en un gas casi perfecto, en los estados débilmente excitados (y en el fundamental) los números de ocupación $N_{\mathbf{p}}$ son diferentes de cero, pero muy pequeños comparados con N_0 . El hecho de que la cantidad $\hat{a}_0^+ \hat{a}_0 = N_0 \approx N$ es muy grande en comparación con la unidad, significa que la expresión

$$\hat{a}_0 \hat{a}_0^+ - \hat{a}_0^+ \hat{a}_0 = 1$$

es pequeña comparada con los propios operadores \hat{a}_0 , \hat{a}_0^+ y que, por ello, es posible considerar estos últimos como números ordinarios (iguales a $\sqrt{N_0}$) prescindiendo de su no comutabilidad.

La aplicación de la teoría de perturbaciones consiste ahora en desarrollar formalmente la suma cuádruple de (78.5) en potencias de las pequeñas cantidades $\hat{a}_{\mathbf{p}}$, $\hat{a}_{\mathbf{p}}^+$ ($\mathbf{p} \neq 0$). El término de orden cero del desarrollo es igual a

$$a_0^+ a_0^+ a_0 a_0 = a_0^4. \quad (78.6)$$

No hay términos de primer orden (dada la imposibilidad de que en ellos se cumpla la ley de conservación del impulso). Los términos de segundo orden son:

$$a_0^2 \sum_{\mathbf{p} \neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}} \hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{-\mathbf{p}}^+ + 4 \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}). \quad (78.7)$$

Limitándose a una precisión que no pasa de los términos de segundo orden, se puede substituir en (78.7) $a_0^2 = N_0$ por el número total de partículas N . En el término (78.6), en cambio, hay que tener en cuenta la relación más aproximada

$$a_0^2 + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} = N.$$

En definitiva, la suma de los términos (78.6-7) pasa a ser igual a

$$N^2 + N \sum_{\mathbf{p} \neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}} \hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{-\mathbf{p}}^+ + 2 \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}})$$

y después de substituir en (78.5) obtenemos la siguiente expresión para el hamiltoniano:

$$\begin{aligned} H = & \frac{N^2}{2V} U_0 + \frac{N}{2V} U_0 \sum_{\mathbf{p} \neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}} \hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{-\mathbf{p}}^+ + 2 \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}) + \\ & + \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (78.8)$$

La integral U_0 que aquí aparece debe expresarse aún en función de una magnitud física real — de la amplitud de dispersión. En los términos de segundo orden en (78.8) — que son los únicos necesarios para determinar el espectro energético (véase más adelante) — esto se puede hacer directamente según la fórmula (78.2). En cambio, en el primer término (esencial para determinar la energía del estado fundamental del sistema) esta fórmula, que corresponde solamente a la primera aproximación de la teoría de perturbaciones, no posee la suficiente aproximación.

Para obtener una relación más precisa, recordemos que si la probabilidad de una cierta transición cuántica del sistema bajo la acción de una perturbación constante \hat{V} se determina en primera aproximación por el elemento de matriz, V_0^0 , en segunda aproximación V_0^0 se substituye por la expresión

$$V_0^0 + \sum_n' \frac{V_n^0 V_0^n}{E_0 - E_n},$$

donde la suma se extiende a todos los estados del sistema no perturbado *. En el presente caso se trata de un proceso de colisión en un sistema de dos partículas y el papel de V_0^0 lo representa $U_{00}^{00} = U_0/V$.

Utilizando también los otros elementos de matriz (78.4), se encuentra que para

* Véase *Mecánica cuántica*, § 43.

pasar de la primera a la segunda aproximación hay que substituir U_0 por

$$U_0 + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{|\int U_{12} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} dV|^2}{-p^2/m}$$

o bien, reemplazando de nuevo [como se hizo en (78.5)] todas las integrales por U_0 *,

$$U_0 \left(1 - \frac{U_0}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{m}{p^2} \right)$$

Por consiguiente, en vez de (78.2) tendremos:

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2} U_0 \left(1 - \frac{U_0}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{m}{p^2} \right), \quad (78.9)$$

o bien, con la misma precisión,

$$U_0 = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \left(1 + \frac{4\pi\hbar^2 a}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{p^2} \right).$$

Substituyendo este resultado en (78.8), obtenemos para el hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \frac{N^2}{V} \left(1 + \frac{4\pi\hbar^2 a}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{p^2} \right) + \\ & + \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}} \hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{-\mathbf{p}}^+ + 2 \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}) + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (78.10)$$

Para determinar los niveles de energía hay que llevar el hamiltoniano a la forma diagonal, lo que se consigue mediante una transformación lineal adecuada de los operadores $\hat{a}_{\mathbf{p}}$, $\hat{a}_{\mathbf{p}}^+$. Introduzcamos nuevos operadores (llamémoslos $\hat{b}_{\mathbf{p}}$, $\hat{b}_{\mathbf{p}}^+$) de acuerdo con

$$\hat{a}_{\mathbf{p}} = u_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}} + v_{\mathbf{p}} \hat{b}_{-\mathbf{p}}^+, \quad \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ = u_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ + v_{\mathbf{p}} \hat{b}_{-\mathbf{p}},$$

* El resultado de esta sustitución es una suma divergente (para grandes valores de \mathbf{p}). Este hecho carece aquí de importancia, ya que al substituir más adelante en el hamiltoniano, se obtiene de todas maneras una expresión convergente, en la que los valores grandes de \mathbf{p} no representan ningún papel.

imponiendo la condición de que satisfagan las mismas relaciones de conmutación

$$\hat{b}_p \hat{b}_{p'} - \hat{b}_{p'} \hat{b}_p = 0, \quad \hat{b}_p \hat{b}_{p'}^+ - \hat{b}_{p'}^+ \hat{b}_p = \delta_{pp'},$$

a que satisfacen los operadores \hat{a}_p, \hat{a}_p^+ . Es fácil ver que para ello debe ser $u^2_p - v^2_p = 1$. Tendremos esto en cuenta escribiendo la transformación lineal en la forma

$$\hat{a}_p = \frac{\hat{b}_p + L_p \hat{b}_{-p}^+}{\sqrt{1 - L_p^2}}, \quad \hat{a}_p^+ = \frac{\hat{b}_p^+ + L_p \hat{b}_{-p}}{\sqrt{1 - L_p^2}}. \quad (78.11)$$

La cantidad L_p hay que determinarla de manera que en el hamiltoniano desaparezcan los términos no diagonales ($\hat{b}_p \hat{b}_{-p}, \hat{b}_p^+ \hat{b}_{-p}^+$). Un cálculo simple da

$$L_p = \frac{mV}{4\pi a \hbar^2 N} \left\{ \epsilon(p) - \frac{p^2}{2m} - mu^2 \right\} \quad (78.12)$$

donde se han introducido las notaciones:

$$\epsilon(p) = \sqrt{u^2 p^2 + \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2}, \quad (78.13)$$

$$u = \sqrt{\frac{4\pi \hbar^2 a}{m^2} \frac{N}{V}}. \quad (78.14)$$

Con esto el hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{p \neq 0} \epsilon(p) \hat{b}_p^+ \hat{b}_p, \quad (78.15)$$

donde

$$E_0 = \frac{N}{2} mu^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq 0} \left\{ \epsilon(p) - \frac{p^2}{2m} - mu^2 + \frac{m^3 u^4}{p^2} \right\}. \quad (78.16)$$

La forma (78.15) del hamiltoniano y las relaciones de conmutación de Bose para los operadores \hat{b}_p^+, \hat{b}_p permiten concluir que \hat{b}_p^+ y \hat{b}_p representan los operadores de «creación» y «destrucción» de cuasipartículas (excitaciones elementales) con energía $\epsilon(p)$ que obedecen a la estadística de Bose. La magnitud

$$\hat{b}_p^+ \hat{b}_p = n_p$$

representa el número de cuasipartículas con impulso \mathbf{p} , y la fórmula (78.13) determina la dependencia de su energía con relación al impulso (designamos los números de ocupación de las cuasipartículas por $n_{\mathbf{p}}$ para distinguirlos de los números de ocupación $N_{\mathbf{p}}$ de las verdaderas partículas del gas). Con esto queda por completo determinado el espectro energético de los estados débilmente excitados del gas en cuestión; naturalmente, corresponde a un espectro de tipo Bose (§ 66).

En cuanto a la cantidad E_0 , ésta es la energía del estado fundamental del gas. Reemplazando la suma respecto de los valores discretos de \mathbf{p} (en el volumen V) por una integración respecto de $Vd^3p/(2\pi\hbar)^3$ y efectuando el cálculo, obtendremos la expresión siguiente:

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar^2 a}{m} \frac{N^2}{V} \left[1 + \frac{128}{15\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{a^3 N}{V}} \right] \quad (78.17)$$

(T. LEE, C. YANG, 1957). Ésta representa los dos primeros términos del desarrollo de dicha magnitud en potencias de $\sqrt{a^3 N/V}$. Pero ya el término siguiente no se podrá calcular por el método expuesto. Este término debe contener la potencia V^{-2} del volumen, y una cantidad de este orden depende ya, no solamente de las colisiones binarias, sino también de las ternarias.

Para grandes valores del impulso ($p \gg mu$) la energía (78.13) de las cuasipartículas tiende a $\epsilon = p^2/2m$, es decir, a la energía cinética de una partícula individual del gas.

Para pequeños impulsos ($p \ll mu$) tenemos, en cambio, $\epsilon = up$. Es fácil ver que el coeficiente u coincide con la velocidad del sonido en el gas, de modo que esta expresión está de acuerdo con las proposiciones generales del § 66. En el cero absoluto la energía libre coincide con la energía E , y separando el término principal en la expresión de esta última, encontramos la presión:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{2\pi\hbar^2 a}{m} \frac{N^2}{V^2};$$

La velocidad del sonido se obtiene, en cambio, en la forma $u = \sqrt{\partial P / \partial \rho}$ (donde $\rho = mN/V$ es la densidad del gas) y coincide con (78.14) *.

Obsérvese que en el modelo considerado de gas la amplitud de dispersión a debe ser necesariamente una cantidad positiva (interacción repulsiva entre las partículas). Esto se ve formalmente ya por el hecho de que, en las fórmulas obtenidas para la energía, aparecerían términos imaginarios si fuese $a < 0$. En cuanto al sentido de la condición $a > 0$, ésta es necesaria para que se cumpla la desigualdad termodinámica $(\partial P / \partial V)_T < 0$ en el modelo considerado de gas de Bose.

* En la aproximación adoptada, es válido considerar ambas dependencias límite $\epsilon(p)$, ya que la transición del dominio de fonones ($\epsilon \approx up$) al dominio de las partículas libres ($\epsilon \approx p^2/2m$) se produce para impulsos $p/\hbar \sim mu/\hbar \sim \sqrt{aN/V}$ que satisfacen la condición (78.1).

La distribución estadística de las excitaciones elementales a una temperatura diferente de cero viene dada, simplemente, por la fórmula de distribución de Bose (con potencial químico igual a cero):

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1}.$$

A su vez, la distribución de las verdaderas partículas del gas según sus impulsos se calcula fácilmente como

$$\bar{N}_p = \overline{\hat{a}_p^+ \hat{a}_p}$$

Substituyendo aquí (78.11) y teniendo en cuenta que los productos $\hat{b}_{-p} \hat{b}_p$ y $\hat{b}_p^* \hat{b}_{-p}^*$ carecen de elementos de matriz diagonales, se obtendrá:

$$\bar{N}_p = \frac{\bar{n}_p + L_p^2(\bar{n}_p + 1)}{1 - L_p^2}. \quad (78.18)$$

Esta expresión es válida, por supuesto, tan sólo para $p \neq 0$. El número de partículas con impulso igual a cero es, en cambio,

$$\tilde{N}_0 = 1 - \sum_{p \neq 0} \bar{N}_p = 1 - \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \bar{N}_p d^3p. \quad (78.19)$$

En particular, en el cero absoluto $\bar{n}_p = 0$ para $p \neq 0$, y mediante (78.12) se obtiene, a partir de (78.18), la función distribución en la forma *

$$\bar{N}_p = \frac{m^2 u^4}{2\varepsilon(p) \left\{ \varepsilon(p) + \frac{p^2}{2m} + mu^2 \right\}}. \quad (78.20)$$

El carácter no perfecto de un gas de Bose conduce, naturalmente, a la aparición de partículas con impulso no nulo, incluso en el cero absoluto; la integración en (78.19) con \bar{N}_p dado por (78.20) es elemental y da

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 1 - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{Na^3}{V} \right)^{1/2}. \quad (78.21)$$

* Obsérvese que el máximo del número de partículas con valor absoluto dado del impulso ($\sim p^2 N_p$) se encuentra para $p/\hbar \sim \sqrt{aN/V}$, donde tiene lugar la transición de una de las expresiones límite $\varepsilon(p)$ a la otra. Esta circunstancia se señaló ya en la nota de la pág. 283.

Acerca del espectro estudiado aquí hay que hacer todavía la siguiente observación. Para valores pequeños de p la derivada $d\varepsilon/dp > u$ (la gráfica de $\varepsilon(p)$ se curva hacia arriba a partir de la tangente inicial $\varepsilon = up$). No es difícil ver que, con este carácter de la dependencia funcional $\varepsilon(p)$, las leyes de conservación de la energía y del impulso permiten la desintegración espontánea de una cuasipartícula (de un fonón) en dos. Esto significa que el espectro obtenido es, en realidad, inestable desde el principio (valores de p pequeños); en él, las excitaciones elementales tienen una vida finita. El tiempo de desintegración espontánea, sin embargo, es grande, de modo que la correspondiente anchura de los niveles es pequeña (para valores p pequeños resulta proporcional a p^6) y no afecta a las expresiones obtenidas en las aproximaciones que hemos considerado *.

§ 79. Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con repulsión entre las partículas

Para un gas de Fermi «casi perfecto» degenerado son posibles, en principio, tanto un modelo en el que la interacción entre partículas tiene carácter de repulsión (amplitud de dispersión $a > 0$), como un modelo en el que la interacción es de carácter atractivo ($a < 0$). Las propiedades del gas en estos dos casos son, sin embargo, completamente distintas. Comenzaremos por el caso en que la interacción es repulsiva.

El estado de una partícula libre con spin diferente de cero (que supondremos igual a $1/2$) se determina, además de por el impulso p , por la componente z del spin σ . De acuerdo con esto, en los operadores de segunda cuantificación escribiremos índices dobles, y en vez de (78.3) tendremos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} + \\ & + \frac{1}{2} \sum U_{\mathbf{p}_1 \sigma_1, \mathbf{p}_2 \sigma_2}^{\mathbf{p}'_1 \sigma'_1, \mathbf{p}'_2 \sigma'_2} \hat{a}_{\mathbf{p}'_1 \sigma'_1}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}'_2 \sigma'_2}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_2 \sigma_2} \hat{a}_{\mathbf{p}_1 \sigma_1}. \end{aligned} \quad (79.1)$$

Como en (78.3), substituiremos todos los elementos de matriz en el segundo miembro por su valores

$$U_{0\sigma_1, 0\sigma_2}^{0\sigma'_1, 0\sigma'_2}$$

* En cambio, un líquido cuántico real de tipo Bose (He⁴ líquido) no presenta esta inestabilidad. La gráfica de $\varepsilon(p)$ se curva ahora hacia abajo a partir de la tangente en el origen $\varepsilon = up$, lo que excluye la posibilidad de una desintegración espontánea del fonón. La duración de la vida de éste depende aquí tan sólo de su interacción (las colisiones) con las otras cuasipartículas y es muy grande cuando la concentración de éstas es pequeña.

para impulsos de las partículas iguales a cero. Observemos luego que, en virtud de la anticomutatividad de los operadores $\hat{a}_{\mathbf{p},\sigma}$, $\hat{a}_{\mathbf{p},\sigma_2}$ en la estadística de Fermi, su producto es antisimétrico respecto de la permutación de los índices; lo mismo vale para los productos $\hat{a}_{\mathbf{p}',\sigma_1}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{p}',\sigma_2}^+$. Resulta así que se anulan todos los términos de la segunda suma en (79.1) que contienen pares idénticos de índices $\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2$. Físicamente esto procede del hecho que, en el caso límite de colisiones lentes de partículas idénticas, sólo pueden dispersarse entre sí las partículas que poseen spins opuestos *.

Introduciendo la notación **

$$\frac{U_0}{V} = U_{0+,0-}^{0+,0-} - U_{0-,0+}^{0+,0-} \quad (79.2)$$

(donde los índices + y — representan aquí y en lo que sigue los valores $\sigma = +1/2$ y $\sigma = -1/2$), obtendremos el hamiltoniano en la forma

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^+ + \frac{U_0}{V} \sum \hat{a}_{\mathbf{p}_1,+}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_2,-}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_3,-} \hat{a}_{\mathbf{p}_4,+} \quad (79.3)$$

donde la suma en el segundo término se extiende a todos los valores de los impulsos teniendo en cuenta la ley de conservación $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4$.

Efectuaremos el cálculo de los valores propios de este hamiltoniano mediante la teoría cuántica de perturbaciones en su forma ordinaria, considerando el segundo término en (79.3) (la energía de interacción de las partículas) como una pequeña corrección al primero (a la energía cinética). Éste tiene ya la forma diagonal y sus valores propios son iguales a

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} n_{\mathbf{p}\sigma}. \quad (79.4)$$

La corrección de primer orden viene dada por los elementos de matriz diagonales de la energía de interacción:

$$E^{(1)} = \frac{U_0}{V} \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_1,+} n_{\mathbf{p}_2,-}. \quad (79.5)$$

Para hallar las correcciones de segundo orden utilizaremos la conocida fórmula de la teoría de perturbaciones

* Véase *Mecánica cuántica*, § 135. Para $f \rightarrow \text{const}$, se anula la amplitud en la fórmula (135.3).

** Si la interacción de las partículas no depende de los spins, el segundo término es igual a cero (la colisión no modifica el spin de ninguna de las partículas por separado).

$$E_n^{(2)} = \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m}$$

donde los índices n, m numeran los estados no excitados del sistema en conjunto. Un cálculo sencillo conduce al resultado *

$$\frac{2}{V^2} U_0^2 \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_1'} \frac{n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} - (1 - n_{\mathbf{p}_1'}) (1 - n_{\mathbf{p}_2'})}{(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - \mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_2'^2)/2m}. \quad (79.6)$$

(siendo $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$). Se comprende fácilmente la estructura de esta expresión: el cuadrado del elemento de matriz de la transición $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$ es proporcional a los números de ocupación de los estados $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ y a los números de «puestos libres» (vacantes) en los estados $\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$.

Los términos de segundo orden en la energía, sin embargo, no quedan agotados con esta expresión. Una contribución del mismo orden resulta de (79.5) después de expresar U_0 en función de la amplitud de dispersión. De la misma manera como se obtuvo la fórmula (78.9), hallamos ahora **:

$$a = \frac{mU_0}{4\pi\hbar^2} \left[1 + \frac{2U_0}{V} \sum_{\mathbf{p}_1} \frac{2m}{(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - \mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_2'^2)} \right].$$

Despejando de aquí U_0 en función de a y substituyendo en (79.5), obtendremos, además de la cantidad de primer orden

$$E^{(1)} = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2}, \quad (79.7)$$

también términos de segundo orden, que sumados con (79.6) darán:

$$E^{(2)} = \frac{2g^2}{V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_1'} \left\{ \frac{n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} - [(1 - n_{\mathbf{p}_1'}) (1 - n_{\mathbf{p}_2'}) - 1]}{(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - \mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_2'^2)/2m} \right\}.$$

* Escrita en la forma (79.6), esta suma es de suyo divergente. Esta circunstancia está ligada con la sustitución, efectuada en (79.3), de todos los elementos de matriz por un valor constante y carece de importancia para lo que sigue (cf. la nota en la pág. 287).

** Entendemos por a la amplitud de dispersión de las partículas lentes, que no depende de la energía de estas últimas. Sin embargo, la fórmula escrita parece depender de los impulsos $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$. En realidad, esta dependencia afecta solamente a la parte imaginaria de la amplitud (que aparece al aplicar un método de sumación adecuado), a la que no hay que prestar atención porque sabemos de antemano que el resultado último será en todo caso real.

(para abreviar, introduciremos en las fórmulas intermedias la notación $g = 4\pi\hbar^2a/m$). Desarrollando la expresión que aparece en el numerador, se observa que el término que contiene el producto de cuatro factores n es igual a cero, porque su numerador es simétrico y el denominador antisimétrico respecto de la permutación de \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 y \mathbf{p}_1' , \mathbf{p}_2' ; la suma respecto de estas variables se efectúa, en cambio, de manera simétrica. Así, tenemos en definitiva:

$$E^{(2)} = -\frac{2g^2}{V^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{p}''} \frac{n_{\mathbf{p},+} n_{\mathbf{p},-} (n_{\mathbf{p}',+} + n_{\mathbf{p}',-})}{(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - \mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_2'^2)/2m}. \quad (79.8)$$

Mediante las fórmulas obtenidas es posible, en primer lugar, calcular la energía del estado fundamental del gas. Para esto hay que igualar todos los $n_{p\sigma}$ a la unidad dentro de la esfera de Fermi $p < p_0$ y hacerlos iguales a cero fuera de la misma. En relación con esto obsérvese que, aunque en el hamiltoniano de partida las magnitudes $\hat{a}_{p\sigma} + \hat{a}_{p\sigma}^\dagger$ dan los números de ocupación de los estados de las propias partículas del gas, sin embargo, después de su diagonalización mediante la teoría de perturbaciones, se trata ya en realidad de la función distribución de las cuasipartículas (que hemos designado por $n_{p\sigma}$); en la aproximación de orden cero, esta función posee los valores indicados.

Observando que

$$\sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p},+} = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p},-} = \frac{N}{2}$$

obtenemos a partir de (79.7) la corrección de primer orden

$$E_0^{(1)} = \frac{g}{4} \frac{N^2}{V}.$$

En cambio, en la fórmula (79.8) reemplazamos la suma respecto de los cuatro impulsos teniendo en cuenta la condición $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$, por una integración respecto de

$$\frac{V^3}{(2\pi\hbar)^9} \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2') d^3p_1 d^3p_2 d^3p_1' d^3p_2'.$$

de modo que

$$E_0^{(2)} = -\frac{8mVg^2}{(2\pi\hbar)^9} \iiint \int \frac{\delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2')}{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - \mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_2'^2} d^3p_1 d^3p_2 d^3p_1' d^3p_2'$$

donde la integral se extiende al dominio $p_1, p_2, p_1' \leq p_0$ y $p_0 = \hbar(3\pi^2 N/V)^{1/3}$, es el impulso límite. El cálculo de la integral * conduce al siguiente resultado final para la energía del estado fundamental (K. HUANG, C. YANG, 1957):

$$E_0 = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{(3\pi^2)^{2/3}} \frac{N}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} N + \\ + \frac{\pi a \hbar^2}{m} \frac{N}{V} \left[1 + \frac{6}{35} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} a \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} (11 - 2 \ln 2) \right] \quad (79.9)$$

De acuerdo con las ideas generales expuestas en el § 68, el espectro de las excitaciones elementales [es decir, la función $\epsilon(\mathbf{p})$] y la función $f(\mathbf{p}, \hat{s}; \mathbf{p}', \hat{s}')$, que representa un papel fundamental en la teoría de los espectros de tipo Fermi, vienen determinados por las variaciones primera y segunda de la energía total respecto de la función distribución de las cuasipartículas. Si se escribe E como suma discreta respecto de \mathbf{p} y σ , tenemos, por definición:

$$\delta E = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \epsilon(\mathbf{p}, \sigma) \delta n_{\mathbf{p}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} f(\mathbf{p}, \sigma; \mathbf{p}', \sigma') \delta n_{\mathbf{p}\sigma} \delta n_{\mathbf{p}'\sigma'} \quad (79.10)$$

(debiendo substituir $n_{\mathbf{p}\sigma}$, después de diferenciar la energía, por la unidad dentro de la esfera de Fermi y por cero fuera de ella).

Sin embargo, no es necesario calcular de esta manera la energía de las cuasipartículas, puesto que, de todas formas, la función $\epsilon(\mathbf{p})$, en realidad, sólo tiene sentido, cerca de $p = p_0$ (véase § 68), donde viene determinada por un único parámetro, m^* , que se puede hallar también por un procedimiento más sencillo (véase más adelante).

Para el cálculo de la función $f(\mathbf{p}, \sigma; \mathbf{p}', \sigma')$, derivaremos dos veces la suma de las expresiones (79.7-8), debiendo hacer luego $p = p' = p_0$. Efectuando este cálculo simple y pasando de la suma a la integral, obtendremos:

$$f(\mathbf{p}, \frac{1}{2}; \mathbf{p}', -\frac{1}{2}) = g - \frac{8mg^2}{(2\pi\hbar)^3} \times \\ \times \int \int \left\{ \frac{\delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}' - \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)}{2p_0^2 - p_1^2 - p_2^2} + \frac{1}{2} \frac{\delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}_2) + \delta(\mathbf{p}' + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p} - \mathbf{p}_2)}{p_1^2 - p_2^2} \right\} d^3 p_1 d^3 p_2 \\ f(\mathbf{p}, \frac{1}{2}; \mathbf{p}', \frac{1}{2}) = f(\mathbf{p}, -\frac{1}{2}; \mathbf{p}', -\frac{1}{2}) = \\ = \frac{4mg^2}{(2\pi\hbar)^3} \int \int \frac{\delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}_2) + \delta(\mathbf{p}' + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p} - \mathbf{p}_2)}{p_1^2 - p_2^2} d^3 p_1 d^3 p_2.$$

* De hecho, es más fácil efectuar el cálculo en otro orden, comenzando por el cálculo de la función f (véase más adelante).

En estas fórmulas, la integración es relativamente sencilla debido a la menor multiplicidad de las integrales.

El resultado final debe presentarse en una forma que no dependa de la elección del eje z sobre el que se proyecta el spin. Esto se consigue introduciendo el operador producto de los spins $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$, cuyos valores propios para spins paralelos y antiparalelos son iguales a $1/4$ y $-3/4$, respectivamente. El resultado del cálculo es:

$$f = \frac{2\pi a\hbar^2}{m} \left[1 + 2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} a \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \left(2 + \frac{\cos \theta}{2 \sin(\theta/2)} \ln \frac{1 + \sin(\theta/2)}{1 - \sin(\theta/2)} \right) \right] - \\ - \frac{8\pi a\hbar^2}{m} \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \left[1 + 2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} a \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\sin \theta}{2} \ln \frac{1 + \sin(\theta/2)}{1 - \sin(\theta/2)} \right) \right] \quad (79.11)$$

donde θ es el ángulo formado por los vectores \mathbf{p} y \mathbf{p}' (A. ABRIKOSOV y I. JALATNIKOV, 1957)*.

La masa efectiva de las cuasipartículas se obtiene integrando f de acuerdo con la fórmula (68.11), y es igual a

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{8}{15} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} (7 \ln 2 - 1) a^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (79.12)$$

La fórmula (68.14), a su vez, permite hallar la velocidad del sonido en el gas considerado; se obtiene para ella:

$$u^2 = \pi \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m^2} + \\ + \frac{2\pi a\hbar^2}{m^2} \frac{N}{V} \left[1 + \frac{4}{15} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} a \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} (11 - 2 \ln 2) \right]. \quad (79.13)$$

Integrando luego la magnitud $u^2 m/N$ respecto de N , encontramos, de acuerdo con la fórmula (68.12), el potencial químico del gas μ (en el cero absoluto), y una integración más respecto de N conduce a la expresión (79.9) para la energía del estado fundamental $E_0 = \int \mu dN$.

La fórmula (79.9) representa los primeros términos del desarrollo de la energía del gas en potencias de $a(N/V)^{1/3}$. Mediante cálculos análogos, aunque considerablemente más complejos, se podrían obtener aún algunos de los términos siguientes

* La función (79.11) diverge logarítmicamente para $\theta = \pi$. Este hecho se debe a las aproximaciones aceptadas. Un análisis más preciso prueba que, aunque $\theta = \pi$ es, efectivamente, un punto singular de la función, ésta no tiende a infinito en el mismo, sino a cero. La inaplicabilidad de la fórmula (79.11) cerca de $\theta = \pi$ carece de importancia para las aplicaciones ulteriores, en las que figuran integrales que convergen en este punto.

del desarrollo. Ello se debe a que, en el caso de un gas de Fermi, las colisiones ternarias contribuyen a la energía tan sólo en una aproximación relativamente avanzada. De tres partículas que chocan, por lo menos dos tendrán la misma proyección del spin; la función de onda de coordenadas del sistema deberá entonces ser antisimétrica respecto de estas dos partículas. Esto significa que el momento cinético orbital del movimiento relativo de las mismas es igual por lo menos a 1 (estado p). La correspondiente función de onda contiene una potencia más (en comparación con la función de onda del estado s) del número de onda k^* , y, en consecuencia, la probabilidad de dicha colisión contiene un factor más k^2 , es decir, queda disminuida en $\sim (ka)^2 \sim a^2(N/V)^{2/3}$ veces comparada con la probabilidad de una colisión «frontal» de partículas que no obedecen al principio de Pauli. En definitiva, las colisiones ternarias contribuyen a la energía solamente en términos que contienen el volumen en la forma $V^{-2} \cdot V^{-2/3}$. Con otras palabras, todos los términos del desarrollo de la energía hasta los del orden de

$$\frac{a\hbar^2}{m} \frac{N^2}{V} \left[a \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \right]^4$$

inclusive [es decir, tres términos más siguientes a los escritos en (79.9)] se expresan en función de las características de las colisiones binarias exclusivamente. Sin embargo, entre estas características figurarán no sólo la amplitud de la dispersión s para colisiones lentes [como en (79.9)], sino también sus derivadas respecto de la energía, al igual que la amplitud de la dispersión p .

Para terminar, haremos todavía una observación con vistas a una comparación ulterior (en el párrafo que sigue) con las propiedades de un gas de Fermi de otro tipo.

Hemos hablado aquí de cuasipartículas cuyo número coincide con el número de partículas del gas; para $T = 0$, estas cuasipartículas llenaban la esfera de Fermi. Esto está de acuerdo con el tratamiento general de un líquido de Fermi expuesto en el § 68 (donde, siguiendo aquel método, se formuló la relación existente entre la magnitud del impulso límite p_0 y la densidad del líquido). Por otra parte, es también natural el punto de vista para el que las excitaciones elementales deben aparecer tan sólo para $T \neq 0$ y la esfera de Fermi totalmente ocupada es inobservable. En este modelo, el papel de excitaciones elementales lo representan las cuasipartículas que se encuentran fuera de la esfera de Fermi y los «huecos» dentro de ella; a las primeras hay que atribuir la energía $\varepsilon = v(p - p_0)$, y a los segundos, $\varepsilon = v(p_0 - p)$. La distribución estadística de unas y otros viene dada por la fórmula de distribución de Fermi con potencial químico igual a cero — de acuerdo con el hecho de que el número de cuasipartículas no es entonces constante, sino que depende de la temperatura [cf. (60.1)]:

* Véase *Mecánica cuántica*, § 33.

$$n_p = \frac{1}{e^{e_i T} + 1}. \quad (79.14)$$

§ 80. Gas de Fermi « casi perfecto » degenerado con atracción entre las partículas

A primera vista, los cálculos efectuados en el párrafo que precede son válidos en igual medida tanto para el caso de repulsión como para el caso de atracción entre las partículas del gas. Sin embargo, en realidad, en el caso de atracción, el estado fundamental del sistema obtenido de aquella manera resulta inestable respecto de una determinada reestructuración, que varía su carácter y disminuye la energía.

Una indicación de cuál puede ser la fuente de esta reestructuración la proporciona el hecho, que ya se hizo notar en el § 79, de que la expresión (79.11) para la función $f(\theta)$ obtenida mediante la teoría de perturbaciones tiene un punto singular en $\theta = \pi$, es decir, cuando los impulsos de las dos cuasipartículas están dirigidos en sentidos opuestos. Cerca de esta singularidad se tiene

$$f \approx (1 - 4\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) \ln \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \right),$$

es decir, la singularidad existe tan sólo cuando los spins de las partículas son antiparalelos (para spins paralelos es $1 - 4\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = 0$). La aparición de esta singularidad muestra la inaplicabilidad de la teoría de perturbaciones (en la forma utilizada en el § 79) a la interacción de pares de partículas que se encuentran (en el espacio p) cerca de la superficie de Fermi y que poseen impulsos opuestos y spins opuestos. Conforme se verá por los resultados que se obtendrán a continuación, precisa mente esta interacción conduce, en el caso de atracción, a fenómenos cualitativamente nuevos *.

Es claro, por lo dicho, que el sistema de operadores $\hat{a}_{p\sigma}, \hat{a}_{p\sigma}^+$, que corresponden a los estados libres de las partículas individuales del gas, no puede servir como aproximación inicial correcta de la teoría de perturbaciones. En vez de ellos hay que introducir, ya desde un principio, nuevos operadores, que buscaremos en forma de combinaciones lineales

$$\begin{aligned} \hat{b}_{p-} &= u_p \hat{a}_{p-} + v_p \hat{a}_{-p-}^+, \\ \hat{b}_{p+} &= u_p \hat{a}_{p+} - v_p \hat{a}_{-p-}^-, \end{aligned} \quad (80.1)$$

que unen los operadores de las partículas con impulsos opuestos y spins opuestos (en virtud de la isotropía del gas, los coeficientes u_p, v_p pueden depender tan sólo del

* El problema considerado se basa en la teoría de la superconductibilidad construida por J. BARdeen, L. COOPER y J. SCHRIEFFER (1957). En la resolución del problema que exponemos a continuación, seguimos fundamentalmente el método desarrollado por N. N. BOGORIUBOV (1958).

valor absoluto del impulso \mathbf{p}). Para que estos nuevos operadores correspondan a la creación y destrucción de cuasipartículas, deben satisfacer las mismas reglas de commutación de Fermi que cumplían los operadores antiguos:

$$\hat{b}_{\mathbf{p}\sigma} \hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}^+ + \hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}\sigma} = 1, \quad (80.2)$$

y todos los demás pares de operadores anticonmutan. Para ello, los coeficientes de la transformación deben satisfacer la condición

$$u_p^+ + v_p^- = 1 \quad (80.3)$$

(u_p, v_p se suponen reales para poder asegurar el carácter real de los números de ocupación de las partículas). En estas condiciones, la transformación inversa [respecto de la (80.1)] tiene la forma

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{p}+} &= u_p \hat{b}_{\mathbf{p}+} + v_p \hat{b}_{-\mathbf{p},-}^+, \\ \hat{a}_{\mathbf{p}-} &= u_p \hat{b}_{\mathbf{p}-} - v_p \hat{b}_{-\mathbf{p},+}^+. \end{aligned} \quad (80.4)$$

Por las mismas razones (por el papel fundamental de la interacción entre pares de partículas con impulsos opuestos y spins opuestos), en la segunda suma del hamiltoniano (79.3) conservamos tan sólo los términos en los que $\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2 \equiv \mathbf{p}, \mathbf{p}_1' = -\mathbf{p}_2' \equiv \mathbf{p}'$:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} a_{\mathbf{p}'+}^+ a_{-\mathbf{p}',-}^+ \hat{a}_{-\mathbf{p},-} \hat{a}_{\mathbf{p},+}, \quad (80.5)$$

donde $g = 4\pi\hbar^2|a|/m$ (la amplitud de dispersión a es ahora una cantidad negativa).

En los cálculos que siguen, convendrá librarse de la necesidad de tener en cuenta de manera explícita la constancia del número de partículas (de átomos) en el sistema. De acuerdo con las reglas generales de la estadística (cf. § 35), para esto es necesario introducir, en vez de la función de Hamilton H , la diferencia $H - \mu N$, donde el propio número de partículas, N , se considera como una variable; el potencial químico se determina luego, en principio, por la condición de que sean iguales el valor medio \bar{N} y el número dado de partículas en el sistema. En el método de segunda cuantificación, esto significa que en vez de hamiltoniano \hat{H} se introduce la diferencia $\hat{H} - \mu \hat{N}$, donde el operador

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}.$$

En lo que sigue llamaremos hamiltoniano precisamente a esta diferencia y la designaremos simplemente por \hat{H}

Introduzcamos también el símbolo

$$\xi_p = \frac{p^2}{2m} - \mu.$$

Dado que $\mu \cong p_0^2/2m$, cerca de la superficie de Fermi será

$$\xi_p = v(p - p_0), \quad (80.6)$$

donde $v = p_0/m$. Restando $\mu\hat{N}$ de la expresión (80.5), escribiremos de esta manera el hamiltoniano inicial en la forma

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \xi_p \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \hat{a}_{\mathbf{p}'+}^+ \hat{a}_{-\mathbf{p}',-}^+ - \hat{a}_{-\mathbf{p},-} \hat{a}_{\mathbf{p},+}. \quad (80.7)$$

Efectuemos en este hamiltoniano la transformación (80.4). Utilizando las relaciones (80.2-3) y la posibilidad de cambiar el índice de sumación \mathbf{p} por $-\mathbf{p}$, obtendremos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & 2 \sum_{\mathbf{p}} \xi_p v_{\mathbf{p}}^2 + \sum_{\mathbf{p}} \xi_p (u_{\mathbf{p}}^2 - v_{\mathbf{p}}^2) (\hat{b}_{\mathbf{p}+}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}+} + \hat{b}_{\mathbf{p}-}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}-}) + \\ & + 2 \sum_{\mathbf{p}} \xi_p u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} (\hat{b}_{\mathbf{p}+}^+ \hat{b}_{-\mathbf{p},-}^+ + \hat{b}_{-\mathbf{p},-} \hat{b}_{\mathbf{p}+}) - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} B_{\mathbf{p}'}^+ B_{\mathbf{p}}, \end{aligned} \quad (80.8)$$

$$B_{\mathbf{p}} = u_{\mathbf{p}}^2 \hat{b}_{-\mathbf{p},-} \hat{b}_{\mathbf{p}+} - v_{\mathbf{p}}^2 \hat{b}_{\mathbf{p}+}^+ \hat{b}_{-\mathbf{p},-}^+ + v_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{p}} (\hat{b}_{-\mathbf{p},-} \hat{b}_{-\mathbf{p},-}^+ - \hat{b}_{\mathbf{p}+}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}+}).$$

Elijamos ahora los coeficientes $u_{\mathbf{p}}$, $v_{\mathbf{p}}$ a partir de la condición de que sea mínima la energía E del sistema para un valor dado de la entropía. Esta última, por su propia naturaleza, viene determinada por la expresión combinatoria

$$S = - \sum_{\mathbf{p}\sigma} [n_{\mathbf{p}\sigma} \ln n_{\mathbf{p}\sigma} + (1 - n_{\mathbf{p}\sigma}) \ln (1 - n_{\mathbf{p}\sigma})]. \quad (80.9)$$

En consecuencia, dicha condición equivale a minimizar la energía para valores dados de los números de ocupación de las cuasipartículas $n_{\mathbf{p}\sigma}$.

En el hamiltoniano (80.8), sólo los términos que contienen los productos

$$\hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}\sigma} = n_{\mathbf{p}\sigma}, \quad \hat{b}_{\mathbf{p}\sigma} \hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}^+ = 1 - n_{\mathbf{p}\sigma}.$$

poseen elementos de matriz diagonales. Se encuentra, por ello:

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_{\mathbf{p}} \xi_p v_{\mathbf{p}}^2 + \sum_{\mathbf{p}} \xi_p (u_{\mathbf{p}}^2 - v_{\mathbf{p}}^2) (n_{\mathbf{p}+} + n_{\mathbf{p}-}) - \\ & - \frac{g}{V} \left[\sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} (1 - n_{\mathbf{p}+} - n_{\mathbf{p}-}) \right]^2. \end{aligned} \quad (80.10)$$

Variando esta expresión respecto de los parámetros u_p (teniendo en cuenta la relación $u_p^2 + v_p^2 = 1$), obtendremos como condición de mínimo

$$\frac{\delta E}{\delta u_p} = -\frac{2}{v_p} (1 - n_{p+} - n_{p-}) \left[2\xi_p u_p v_p - \frac{g}{V} (u_p^2 - v_p^2) \sum_{p'} u_{p'} v_{p'} (1 - n_{p'+} - n_{p'-}) \right].$$

De aquí se sigue la ecuación *

$$2\xi_p u_p v_p = \Delta (u_p^2 - v_p^2), \quad (80.11)$$

donde se ha introducido la notación

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_{p'} u_{p'} v_{p'} (1 - n_{p'+} - n_{p'-}). \quad (80.12)$$

De (80.11) y (80.3) despejamos u_p , v_p en función de ξ_p y Δ :

$$u_p^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_p}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}} \right), \quad v_p^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_p}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}} \right). \quad (80.13)$$

Substituyendo estos valores en (80.12), se obtendrá entonces la ecuación que determina Δ :

$$\frac{g}{2V} \sum_p \frac{1 - n_{p+} - n_{p-}}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}} = 1. \quad (80.14)$$

Pasemos al análisis de las relaciones obtenidas. Veremos que la cantidad Δ representa un papel fundamental en la teoría de los espectros del tipo considerado. Calculemos primero el valor de esta cantidad para $T = 0$ (designémoslo por Δ_0).

Para $T = 0$, no existen cuasipartículas: $n_{p+} = n_{p-} = 0$. Observemos ya desde luego que la ecuación que, en estas condiciones, se obtiene para Δ no podría tener solución, evidentemente, para $g < 0$, es decir, en el caso de repulsión (los signos de los dos miembros de la ecuación serían diferentes).

* Observemos que, en virtud de esta relación, en el hamiltoniano (80.8) se reducen todos los términos que contienen un solo par de operadores $\hat{b}_p^\dagger + \hat{b}_p^\dagger$, es decir, los términos que corresponden a la creación de un par de cuasipartículas con impulsos en sentidos opuestos. Estos son precisamente los términos que, en el primer orden de la teoría de perturbaciones, podrían conducir a integrales divergentes.

Pasando en (80.14) de la suma a una integración, se obtendrá la ecuación

$$\frac{g}{2(2\pi\hbar)^3} \int \frac{4\pi p^2 dp}{\sqrt{\Delta_0^2 + \xi_p^2}} = 1. \quad (80.15)$$

La contribución principal a la integral que aquí aparece corresponde al intervalo de impulsos en el que $\Delta_0 \ll v|p_0 - p| \ll vp_0 \sim \mu$ y la integral es de carácter logarítmico (que Δ_0 es pequeño comparado con μ queda confirmado por el resultado) *. En estas condiciones

$$\int \frac{p^2 dp}{\sqrt{\Delta_0^2 + v^2(p_0 - p)^2}} \approx \frac{p_0^2}{v} \int \frac{d\xi}{\sqrt{\Delta_0^2 + \xi^2}} \approx \frac{p_0^2}{v} 2 \ln \frac{\mu \beta}{\Delta_0},$$

donde β es un coeficiente numérico. Encontramos, por consiguiente,

$$\frac{gp_0 m}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \frac{\beta \mu}{\Delta_0} = 1, \quad (80.16)$$

de donde

$$\Delta_0 \sim \mu e^{-\frac{2\pi^2 \hbar^3}{gm p_0}} = \mu e^{-\frac{\pi \hbar}{2p_0 + a}}. \quad (80.17)$$

Dado que $p_0|a|/\hbar \ll 1$, Δ_0 es exponencialmente pequeña comparada con μ .

La forma del espectro energético del sistema, es decir, la energía $\epsilon_{p+} = \epsilon_{-p} \equiv \epsilon(\mathbf{p})$ de las excitaciones elementales, presenta un gran interés. Para hallarla, determinaremos la variación de la energía E de todo el sistema correspondiente a variaciones de los números de ocupación de las cuasipartículas, es decir, variando E respecto de $n_{p\sigma}$. Dado que los valores u_p , v_p se han elegido ya a partir de la condición de que sean nulas las derivadas de E respecto de los mismos, la variación de E con relación a $n_{p\sigma}$ se puede efectuar manteniendo constantes u_p , v_p . De (80.10) se sigue entonces:

$$\epsilon = \left(\frac{\delta E}{\delta n_{p\sigma}} \right)_{u_p, v_p} = \xi_p (u_p^2 - v_p^2) + \frac{2g}{V} u_p v_q \sum_{p'} u_{p'} v_{p'} (1 - n_{p'+} - n_{p'-}),$$

* Para $p \gg p_0$, la cantidad $\xi_p \sim p^2$ y la integral, tal como se ha escrito, diverge como p . En realidad, sin embargo, esta divergencia es ficticia y se evita «renormalizando» la relación entre la constante g (es decir, la amplitud de dispersión a) y la interacción potencial, de manera análoga como se hizo en los §§ 78, 79. La realización de este cálculo, bastante complicado, de manera lógica, hace posible determinar también el coeficiente β bajo el logaritmo en (80.16).

y substituyendo (80.12-13) se encuentra:

$$\epsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}. \quad (80.18)$$

Se ve aquí la extraordinaria propiedad del espectro energético del sistema considerado: la energía de una cuasipartícula no puede ser menor que la cantidad Δ , que se alcanza para $p = p_0$. Con otras palabras, los estados excitados del sistema están separados del estado fundamental por una *rendija energética*. Dado que poseen spin semientero, las cuasipartículas deben aparecer a pares. En este sentido, cabe decir que la anchura de la rendija es igual a 2Δ .

El espectro (80.18) satisface la condición de superfluidez establecida en el § 67: el valor mínimo de ϵ/p es diferente de cero. Por ello, un gas de Fermi con atracción entre las partículas debe tener la propiedad de un superfluido.

En la figura 11 se comparan las leyes de dispersión de las cuasipartículas en un sistema superfluido (curva superior) y en uno normal (con estos nombres designamos los sistemas cuyos espectros son los considerados en este párrafo y en el anterior, respectivamente). En el último, esta ley se representa (de acuerdo con lo demostrado al final del § 79) por las dos semirrectas $\epsilon = v|p - p_0|$.

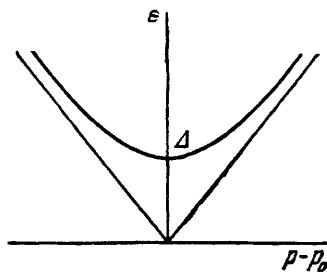


FIG. 11

La anchura de la rendija Δ depende de la temperatura, es decir, la propia forma del espectro depende de la distribución estadística de las cuasipartículas — situación análoga a la que se da para un líquido de Fermi de tipo normal (§ 68). Dado que, al aumentar la temperatura, los números de ocupación de las cuasipartículas crecen (tendiendo a 1), ya por la ecuación (80.14) se ve que Δ disminuye con ello, y se anula para una cierta temperatura finita T_c : el sistema pasa del estado superfluido al normal. Este punto representa un cambio de fase de segunda especie (análogo a la transición en el helio líquido (véase § 67).

La existencia de una rendija energética en el espectro en cuestión se puede interpretar de manera intuitiva como resultado de la formación de estados ligados por pares de partículas que se atraen; la cantidad 2Δ es entonces la energía de enlace de un tal par, energía que debe gastarse para lograr su disociación. Es muy notable

que este efecto se produce ya en un gas de Fermi para una atracción cualquiera, por débil que sea. Dado que poseen un spin nulo, los pares se comportan como formaciones que siguen la estadística de Bose y pueden acumularse en número finito en el nivel de energía mínima — nivel con impulso total igual a cero. En esta interpretación intuitiva, este fenómeno es completamente análogo a la acumulación de partículas en el estado con energía nula para un gas de Bose (condensación de Bose-Einstein (véase § 59).

No hay que atribuir, por supuesto, un significado demasiado literal a la imagen basada en pares que se atraen. Más exactamente hemos de hablar de una correlación entre los estados de un par de partículas en el espacio \mathbf{p} que conduce a una probabilidad no nula de que las partículas tengan una suma de impulsos igual a cero. La dispersión δp de los valores de los impulsos en el dominio de correlación corresponde a una energía del orden de Δ , es decir, $\delta p \sim \Delta/v$. La correspondiente longitud $l \sim \hbar/\delta p \sim \hbar v/\Delta$ determina el orden de magnitud de las distancias entre partículas con impulsos correlacionados. Esta magnitud (para $T = 0$) es

$$l_0 \sim \frac{\hbar}{p_0} e^{\frac{\pi\hbar}{2p_0 + a}}, \quad (80.19)$$

y dado que en un gas de Fermi degenerado \hbar/p_0 coincide con el orden de magnitud de las distancias interatómicas, vemos que l_0 es muy grande comparada con estas últimas. Esta circunstancia pone particularmente de manifiesto el carácter convencional del concepto de pares ligados.

Determinemos ahora en forma explícita cómo depende de la temperatura la rendija energética

Escribiendo la ecuación (80.14) en la forma

$$-1 + \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{n_p}{\varepsilon}$$

($n_{p+} = n_{p-} \equiv n_p$), observamos que la suma que aparece en el primer miembro difiere de la suma para $T = 0$ tan sólo en el cambio de Δ_0 por Δ . Por consiguiente, teniendo en cuenta (80.16), vemos que el primer miembro de la ecuación es igual a $(gp_0 m/2\pi^2 \hbar^3) \ln(\Delta_0/\Delta)$. En el segundo miembro substituyamos para n_p la función distribución de Fermi (con potencial químico igual a cero, cf. el final del § 79) y pasemos de la suma a una integral respecto de $dp = d\xi/v$. Resulta así

$$\ln \frac{\Delta_0}{\Delta} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{e^{(\xi^2/T) + 1}} \equiv 2I\left(\frac{\Delta}{T}\right), \quad (80.20)$$

donde

$$I(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{x^2 + u^2} (e^{Vx^2 + u^2} + 1)}$$

(dada la rápida convergencia de la integral, los límites de integración se pueden extender hasta $\pm \infty$).

En la región de bajas temperaturas ($T \ll \Delta$), la integral se calcula fácilmente * y se obtiene:

$$\Delta = \Delta_0 \left(1 - \sqrt{\frac{2\pi T}{\Delta_0}} e^{-\frac{\Delta_0}{T}} \right). \quad (80.21)$$

En cambio, en la región próxima al punto de transición, Δ es pequeña y los primeros términos del desarrollo de la integral $I(\Delta/T)$ dan **:

* Para u grande, el primer término del desarrollo de $I(u)$ respecto de $1/u$ es

$$I(u) \cong \int_0^\infty \frac{dx}{u} e^{-u} \left(1 + \frac{x^2}{2u^2} \right) = \sqrt{\frac{\pi}{2u}} e^{-u}.$$

** Para desarrollar la integral $I(u)$ cuando $u \rightarrow 0$, sumemos y restemos de ella la integral

$$I_1 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + u^2}} - \frac{1}{x} \operatorname{tgh} \frac{x}{2} \right) dx.$$

Entonces $I = I_1 + I_2$, donde

$$I_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{x} \operatorname{tgh} \frac{x}{2} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + u^2}} \operatorname{tgh} \frac{\sqrt{x^2 + u^2}}{2} \right) dx.$$

En I_1 , el primer término del integrando se integra de manera elemental, y el segundo lo integraremos por partes, encontrando así:

$$I_1 = -\ln \frac{u}{2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\ln x}{\cosh^2 \frac{x}{2}} dx.$$

La integral que aquí aparece es igual a $2 \ln(\pi/2\gamma)$ (donde $\ln \gamma = C = 0,577$ es la constante de Euler), de modo que $I_1 = \ln(\pi/\gamma u)$.

La integral I_2 se anula para $u = 0$. El primer término de su desarrollo respecto de u^2 es

$$I_2 = -\frac{u^2}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \left(\frac{1}{x} \operatorname{tgh} \frac{x}{2} \right)'$$

Substituyendo aquí el conocido desarrollo

$$\operatorname{th} \frac{x}{2} = 4x \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\pi^2 (2n+1)^2 + x^2},$$

obtendremos:

$$I_2 = 4u^2 \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^\infty \frac{dx}{[(2n+1)^2 \pi^2 + x^2]^2} = \frac{u^2}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^4} = u^2 \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2}.$$

$$\ln \frac{\Delta_0}{\Delta} = \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta} + \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \frac{\Delta^2}{T^2}. \quad (80.22)$$

Vemos así, ante todo, que Δ se anula para la temperatura

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi} \Delta_0 = 0,57 \Delta_0, \quad (80.23)$$

que es pequeña comparada con la temperatura de degeneración $T_0 \sim \mu$. Luego, en el primer orden respecto de $T_c - T$, obtenemos:

$$\Delta = \sqrt{\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}} T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} = 3,06 T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (80.24)$$

Nos queda por calcular las magnitudes termodinámicas del gas. Consideraremos primero la región de bajas temperaturas $T \ll \Delta$

Para el cálculo de la capacidad calorífica en esta región, lo más fácil es partir de la fórmula

$$\delta E = \sum_p \epsilon_p (\delta n_{p+} + \delta n_{p-}) = 2 \sum_p \epsilon_p \delta n_p$$

para la variación de la energía total correspondiente a la variación de los números de ocupación de las cuasipartículas. Dividiendo por δT y pasando de la suma a una integral, se tiene la capacidad calorífica:

$$C = V \frac{mp_0}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} e \frac{\partial n}{\partial T} d\xi.$$

Para $T \ll \Delta$, la función distribución de las cuasipartículas es $n \cong e^{-\epsilon/T}$, de modo que tenemos:

$$C = V \frac{mp_0}{\pi^2 \hbar^3 T^2} 2 \int_0^{\infty} e^2 e^{-\frac{\epsilon}{T}} d\xi = V \frac{2mp_0 \Delta^2}{\pi^2 \hbar^3 T^2} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2T\Delta}} d\xi,$$

o finalmente:

$$C = V \frac{mp_0 \Delta_0}{\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\Delta_0}{T} \right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta_0}{T}}. \quad (80.25)$$

De esta manera, para $T \rightarrow 0$ la capacidad calorífica disminuye exponencialmente — lo que es consecuencia directa de la existencia de la rendija en el espectro energético.

Para los cálculos que seguirán, conviene partir del potencial termodinámico Ω , dado que todo nuestro análisis se refiere al caso en que el potencial químico del sistema es una cantidad dada (y no el número de partículas en el mismo) *. Aplicaremos la fórmula

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial g} \right)_{T, V, \mu} = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial g}} \quad (80.26)$$

[cf. (11.4), (15.11)], en la que elegimos como parámetro λ el coeficiente g del segundo término del hamiltoniano (80.7), que representa la interacción de las partículas del gas. El valor medio de este término viene dado por el último término de la fórmula (80.10), igual, según (80.12), a $-V\Delta^2/g$. Tenemos por ello:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial g} = -\frac{V\Delta^2}{g}.$$

Para $g \rightarrow 0$, la cantidad Δ_0 , y con ella también Δ , tienden a cero. Por lo tanto, integrando esta igualdad respecto de g entre los límites 0 y g , encontramos la diferencia entre el potencial termodinámico Ω en el estado superfluido y el valor que tendría en el estado normal ($\Delta = 0$) a la misma temperatura **:

$$\Omega_s - \Omega_n = -V \int_0^g \frac{\Delta^2}{g^2} dg. \quad (80.27)$$

De acuerdo con las reglas generales [véase (24.16)], este pequeño incremento, expresado en función de las correspondientes variables, es el mismo para todos los potenciales termodinámicos.

En el cero absoluto es $\Delta = \Delta_0$, y según (80.17) tenemos:

$$\frac{d\Delta_0}{dg} = \frac{2\pi^2 \hbar^3 \Lambda_0}{mp_0 g^2}.$$

Pasando en (80.27) de la integración respecto de g a una integración respecto de Δ_0 , se encuentra la siguiente expresión para la diferencia de energías de los niveles fun-

* ¡No se confunda el potencial químico del gas como a tal con el potencial químico del gas de quasi-partículas (igual a cero)!

** Es necesario hacer aquí una observación ligada con las aproximaciones que hemos hecho desde un buen principio. Para $g = 0$, en el hamiltoniano (80.7) no aparece interacción alguna entre las partículas, y cabría pensar que con ello llegamos a un gas de Fermi perfecto, y no a un gas no perfecto «normal». En realidad, sin embargo, en el hamiltoniano (80.7) se había prescindido de ciertos términos, después de lo cual no cabe hablar ya de un cálculo del valor absoluto de la energía. Se omitieron términos de interacción (no esenciales para hallar la forma del espectro y la diferencia $\Omega_s - \Omega_n$) que contribuyen a la energía con una cantidad que es grande comparada con la cantidad exponencialmente pequeña (80.27) (ésta es precisamente la contribución, proporcional a Ng , que se calculó en el § 79.9).

damentales de los sistemas superfluido y normal:

$$E_s - E_n = - V \frac{m p_c}{4\pi^2 \hbar^3} \Delta_0^2. \quad (80.28)$$

El signo negativo de esta diferencia indica precisamente la inestabilidad, mencionada al principio del párrafo, del estado fundamental «normal» en el caso de atracción entre las partículas del gas.

Pasemos al caso contrario, $T \rightarrow T_c$. Derivando la igualdad (80.22) respecto de g , encontramos

$$\frac{7\zeta(3)}{4\pi^2 T^2} \Delta d\Delta = \frac{d\Delta_0}{\Delta_0} = \frac{2\pi^2 \hbar^3}{mp_0} \frac{dg}{g^2}.$$

Substituyamos el valor de dg/g^2 que se deduce de aquí en la fórmula (80.27), interpretada como diferencia de energías libres:

$$F_s - F_n = - V \frac{7\zeta(3) m p_0}{8\pi^4 \hbar^3 T^2} \int_0^\Delta \Delta^3 d\Delta$$

y, finalmente, teniendo en cuenta (80.24):

$$F_s - F_n = - V \frac{2m p_0 T_c^2}{7\zeta(3) \hbar^3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^2. \quad (80.29)$$

De aquí se sigue la diferencia de entropías

$$S_s - S_n = - V \frac{4m p_0 T_c}{7\zeta(3) \hbar^3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right).$$

La diferencia de calores específicos, en cambio, tiende para $T \rightarrow T_c$ a un valor no nulo

$$C_s - C_n = \frac{4m p_0 T_c}{7\zeta(3) \hbar^3} V,$$

es decir, en el punto de transición la capacidad calorífica experimenta un salto, con $C_s > C_n$. La capacidad calorífica del estado normal viene dada (en primera aproximación) por la fórmula del gas perfecto (57.6); expresada en función de p_0 , tiene la forma $C_n = mp_0 TV/3$. Por ello, la razón de capacidades caloríficas en el punto de transición es

$$\frac{C_s(T_c)}{C_n(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} + 1 = 2,43. \quad (80.30)$$

Respecto de su superfluidez, el gas se caracteriza por la descomposición de su

densidad ϱ en dos «partes», normal y superfluida. Según (67.3), la parte normal de la densidad es

$$\varrho_n = -\frac{4\pi}{3(2\pi\hbar)^3} \int p^4 \frac{dn}{dp} dp \cong -\frac{\rho_0^4}{3\pi^2 \hbar^3 v} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{dp} d\xi.$$

Por otra parte, la densidad total del gas está ligada con ρ_0 por

$$\varrho = m \frac{N}{V} = \frac{8\pi\rho_0^3 m}{3(2\pi\hbar)^3}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{\varrho_n}{\varrho} = -2 \int_0^{\infty} \frac{dn}{dp} d\xi. \quad (80.31)$$

Esta integral no requiere cálculo aparte, puesto que se puede reducir a la función $\Delta(T)$, ya conocida. Derivando la ecuación (80.20) respecto de T y comparando la integral que así se obtiene con (80.31), cabe comprobar que

$$\frac{\varrho}{\varrho_n} = 1 - \frac{\Delta}{T\Delta'}. \quad (80.32)$$

Substituyendo aquí las fórmulas límite (80.21), (80.24), obtendremos:

$$\begin{aligned} T \rightarrow 0: \quad \frac{\varrho_n}{\varrho} &= \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0}{T}} e^{-\frac{\Delta_0}{T}}, \\ T \rightarrow T_c: \quad \frac{\varrho_n}{\varrho} &= 2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \end{aligned} \quad (80.33)$$

Finalmente, es necesario hacer todavía dos observaciones acerca de la validez de las fórmulas obtenidas en todo el intervalo de temperaturas de 0 hasta T_c . Aunque las fórmulas escritas para el caso de valores $T_c - T$ pequeños poseen su dominio de aplicabilidad, el hecho es que, suficientemente cerca del punto de transición, estas fórmulas dejan de ser útiles. Los procesos de dispersión mutua de las cuasipartículas (que no hemos tenido en cuenta) deben conducir aquí a la aparición de una singularidad en las magnitudes termodinámicas, singularidad cuyo carácter es hoy aún desconocido. Esta cuestión está ligada con el problema general, todavía no resuelto, que plantea la singularidad de las magnitudes termodinámicas en un punto de cambio de fases de segunda especie (véase § 138). En virtud de la existencia de un pequeño parámetro (la constante de acoplamiento g) la región de influencia

de esta singularidad quedará limitada, en el modelo considerado, tan sólo a la inmediata vecindad del punto de transición *.

Al igual que en un líquido superfluido « ordinario » (§ 67), en el gas de Fermi considerado (en oposición al caso de un gas de Fermi con repulsión entre las partículas, cf. la nota de la pág. 244) se puede propagar el sonido (con una velocidad $u \sim p_0/m$, determinada como siempre por la compresibilidad del medio). Esto significa que, junto al espectro de excitaciones del tipo Fermi considerado aquí, en el espectro del gas en cuestión existe también una rama de excitaciones fonónicas de tipo Bose. La capacidad calorífica determinada por los fonones es proporcional a T^3 con un pequeño coeficiente, pero cuando $T \rightarrow 0$ debe llegar a predominar en definitiva sobre la capacidad calorífica (80.25) que decrece exponencialmente **.

* Se puede estimar el criterio que fija esta proximidad por el valor de las fluctuaciones en el modelo considerado: la teoría deja de ser aplicable cuando las fluctuaciones dejan de ser pequeñas. Esta estimación conduce al criterio $(T - T_c)/T_c \sim (T_c/\mu)^4$ (véase V. L. GINZBURG, *Fizika tverdogo tela (Física del sólido)*, 2, 2031 (1960).

** Este fenómeno no se manifiesta en el « líquido electrónico » cargado de los superconductores.

CAPÍTULO 8

FASES EN EQUILIBRIO

§ 81. Condiciones de equilibrio de las fases

El estado (de equilibrio) de un cuerpo homogéneo se determina dando el valor de dos magnitudes termodinámicas cualesquiera, por ejemplo, el volumen V y la energía E . Sin embargo, no hay ningún fundamento que permita afirmar que, para todo par dado de valores V y E , al equilibrio térmico corresponderá precisamente un estado homogéneo del cuerpo. Puede ocurrir que, para un volumen y una energía dados, el cuerpo no sea homogéneo en el equilibrio térmico, sino que se descomponga en dos partes homogéneas en contacto que se encuentran en estados diferentes.

Tales estados de una substancia, que pueden existir simultáneamente en equilibrio mutuo, estando en contacto entre sí, se llaman *fases* diferentes de la misma.

Escribamos las condiciones de equilibrio de dos fases entre sí. Ante todo, al igual que para cuerpos cualesquiera que se encuentran en equilibrio, deben ser iguales las temperaturas T_1 y T_2 de ambas fases:

$$T_1 = T_2.$$

Además, debe cumplirse la condición de igualdad de las presiones en las dos fases:

$$P_1 = P_2,$$

puesto que las fuerzas con que cada fase actúa sobre la otra en su superficie de contacto deben ser iguales y opuestas. Finalmente, debe quedar satisfecha la condición de igualdad de los potenciales químicos de las dos fases:

$$\mu_1 = \mu_2$$

que se deduce para dos fases exactamente de la misma manera como se hizo en el § 25 para dos porciones cualesquiera de un cuerpo que están en contacto. Si los potenciales se expresan en función de la presión y de la temperatura, designando

las temperaturas y presiones comunes a ambas fases por T y P , obtendremos la ecuación

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad (81.1)$$

lo que permite expresar, en función una de otra, la presión y la temperatura de las fases que se encuentran en equilibrio. De esta manera, dos fases no pueden encontrarse en equilibrio entre sí para una presión y una temperatura cualesquiera; antes al contrario, dar una de estas cantidades determina por completo el valor de la otra.

Si sobre dos ejes de coordenadas se llevan la presión y la temperatura, los puntos en los que es posible el equilibrio de las fases estarán sobre una cierta curva (curva de equilibrio de las fases). Los puntos que se encuentran a uno y otro lado de esta curva representarán estados homogéneos del cuerpo. Cuando se varía el estado del mismo a lo largo de una línea que corta a la curva de equilibrio, tiene lugar una separación de las fases (en el punto de intersección de la curva), después de lo cual el cuerpo pasa a la otra fase. Observemos que en una lenta variación del estado del cuerpo, éste puede permanecer a veces homogéneo incluso cuando, para un equilibrio completo, debería haber tenido ya lugar la separación de las fases (así, por ejemplo, un vapor subenfriado y un líquido sobrecalentado). Tales estados, sin embargo, son metaestables.

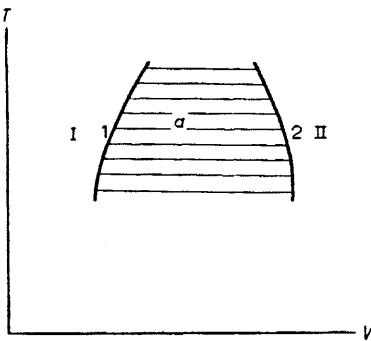


FIG. 12

Si se representa el equilibrio de las fases mediante un diagrama en el que sobre los ejes de coordenadas se llevan la temperatura y el volumen (correspondiente a una determinada cantidad de la substancia), los estados en los que se tienen simultáneamente las dos fases ocuparán todo un dominio del plano, y no sólo una curva; este distinto comportamiento con relación al diagrama P, T está ligado con el hecho de que el volumen V , a diferencia de la presión, no es el mismo para ambas fases. Como resultado se obtiene un diagrama del tipo que muestra la figura 12. Los puntos en las regiones I y II, a uno y otro lado de la región rayada, corresponden a la primera y a la segunda fases homogéneas. En cambio, la región rayada representa

estados en los que ambas fases se encuentran en equilibrio entre sí: en un punto cualquiera a se encuentran en equilibrio las fases I y II , con volúmenes específicos determinados por las abscisas de los puntos 1 y 2 que se encuentran sobre la horizontal que pasa por el punto a . Directamente a partir del balance de la cantidad de materia, es fácil concluir que las cantidades de las fases I y II es, en estas condiciones, inversamente proporcional a las longitudes de los segmentos $a1$ y $a2$ (ésta es la llamada *regla de la palanca*).

Análogamente a las condiciones de equilibrio de dos fases, el equilibrio de tres fases de una misma substancia se determina por las igualdades

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \quad (81.2)$$

Si representamos de nuevo los valores comunes de la presión y la temperatura de las tres fases por P y T , obtendremos las condiciones

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T). \quad (81.3)$$

Estas son dos ecuaciones entre las dos incógnitas P y T ; poseen como soluciones determinados pares de valores P y T . Los estados en los que existen simultáneamente las tres fases (los llamados *puntos triples*) se representan en el diagrama P, T por puntos aislados, que son puntos de intersección de las curvas de equilibrio de cada dos de las tres fases (figura 13; las regiones I , II , III son las regiones de las tres fases homogéneas). El equilibrio de más de tres fases de una misma substancia es imposible, evidentemente.

En el diagrama T, V la vecindad de un punto triple tiene la forma representada en la figura 14, en la que las regiones rayadas son las regiones de equilibrio de las fases dos a dos; los volúmenes específicos de las tres fases que se encuentran en equilibrio en el punto triple (a la temperatura T_{tr}), vienen determinados por las abscisas de los puntos 1, 2, 3.

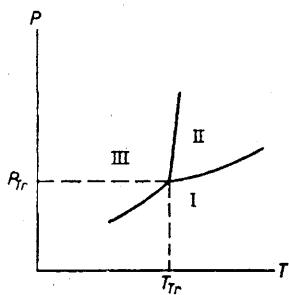


FIG. 13

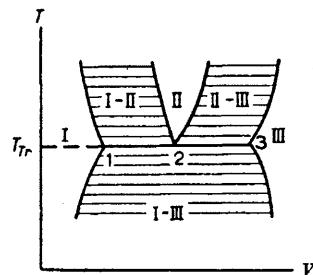


FIG. 14

El paso de una fase a otra va acompañado de desprendimiento o absorción de una cierta cantidad de calor (llamada *calor latente de transición*, o simplemente calor

de transición). De acuerdo con las condiciones de equilibrio, dicha transición se produce a temperatura y presión constantes. Pero en un proceso que ocurre a presión constante, la cantidad de calor absorbida por el cuerpo es igual a la variación de su entalpía. Por ello, el calor de transición q , referido a una molécula, es

$$q = w_2 - w_1, \quad (81.4)$$

donde w_1 y w_2 son las entalpías de ambas fases referidas a una molécula. La cantidad q es positiva si en la transición de la primera fase a la segunda se absorbe calor, y negativa si en dicha transición se desprende calor.

Dado que μ (para cuerpos constituidos por una sola substancia) es el potencial termodinámico referido a una molécula, podemos escribir: $\mu = \epsilon - Ts + Pv$ (ϵ , s , v son la energía, la entropía y el volumen moleculares). Por consiguiente, la condición $\mu_1 = \mu_2$ da:

$$(\epsilon_2 - \epsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

donde T y P son la temperatura y la presión de ambas fases, y así

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (81.5)$$

Observemos que esta fórmula resulta también directamente del hecho de que $q = \int T ds$ y de que la temperatura es constante (esta fórmula es aplicable aquí, puesto que la transición se efectúa de manera reversible: durante la transición, ambas fases se mantienen en equilibrio entre sí).

Supongamos que las dos curvas de la figura 15 representan los potenciales químicos de las dos fases en función de la temperatura (para una presión dada). El punto de intersección de estas dos curvas determina la temperatura T_0 a la que (para la presión dada) ambas fases pueden encontrarse en equilibrio mutuo. Para

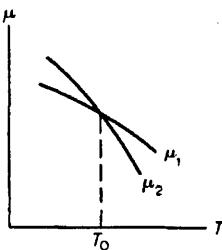


FIG. 15

todas las demás temperaturas, puede existir o una fase o la otra. Es fácil ver que para temperaturas inferior a T_0 existe, es decir, es estable, la primera fase, y para temperaturas mayores que T_0 , la segunda. Esto se sigue de que es estable aquel

estado en el que μ es menor (ya que el potencial termodinámico tiende a un mínimo para los valores dados de P y T). Por otra parte, en el punto de intersección de ambas curvas, el valor de la derivada $\partial\mu_1/\partial T$ es mayor que el de la derivada $\partial\mu_2/\partial T$, es decir, la entropía de la primera fase $s_1 = -\partial\mu_1/\partial T$ es menor que la entropía de la segunda $s_2 = -\partial\mu_2/\partial T$. Por consiguiente, el calor de transición $q = T(s_2 - s_1)$ es positivo. Llegamos así a la conclusión de que si, al aumentar la temperatura, el cuerpo pasa de una fase a la otra, entonces se absorbe calor. Este resultado se podría haber obtenido también a partir del principio de Le Chatelier.

PROBLEMAS

1. Determinar la dependencia, con relación a la temperatura, de la presión de vapor saturado de un sólido (el vapor se considera como un gas perfecto; tanto el gas como el sólido poseen capacidades caloríficas constantes).

Solución. El potencial químico del vapor se determina por la fórmula (43.3), y el del cuerpo sólido, por la fórmula (62.6) (teniendo en cuenta que la presión del vapor saturado es relativamente pequeña, se puede prescindir para un sólido de la cantidad PV y considerar Φ igual a F). Igualando ambas expresiones, encontramos:

$$P = \text{const } T^{(c_{p2}-c_1)} e^{(\epsilon_{01}-\epsilon_{02})/T},$$

donde el índice 1 se refiere al sólido, y el índice 2, al vapor.

Dentro de la misma aproximación, se puede considerar la entalpía del sólido como igual a su energía; el calor de transición (calor de sublimación) $q = w_2 - w_1$ es igual a

$$q = (c_{p2}-c_1)T + (\epsilon_{02}-\epsilon_{01}).$$

En particular, el calor de transición para $T = 0$ es $q_0 = \epsilon_{02} - \epsilon_{01}$, de modo que cabe escribir

$$P = \text{const } T^{(c_{p2}-c_1)/k} e^{-q_0/T}.$$

2. Determinar la velocidad de evaporación de un cuerpo condensado en el vacío.

Solución. La velocidad de evaporación en el vacío se determina por el número de partículas que abandonan, por unidad de tiempo, la unidad de área de la superficie del cuerpo. Consideremos un cuerpo que se encuentra en equilibrio con su vapor saturado. Entonces, el número de partículas que abandonan la superficie del cuerpo es igual al número de partículas que «se adhieren» a ella, es decir, igual a

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi m T}} (1-R)$$

donde $P_0 = P_0(T)$ es la presión de vapor saturado y R un cierto «coeficiente de reflexión» medio de las partículas del gas que inciden sobre la superficie del cuerpo (véase (39.2)). Si P_0 no es demasiado grande, el número de partículas que abandonan la superficie del cuerpo es independiente de que se tenga o no vapor en el espacio en torno, de modo que la expresión anterior determina la velocidad buscada de evaporación en el vacío.

§ 82. Fórmula de Clapeyron-Clausius

Derivemos los dos miembros de la condición de equilibrio

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

respecto de la temperatura. Al hacerlo, claro está, hay que recordar que la presión P no es una variable independiente, sino que es una función de la temperatura determinada por la propia ecuación. Escribiremos, por lo tanto,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT}.$$

y dado que $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$, $(\partial \mu / \partial P)_T = v$ [véase (24.12)], obtenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (82.1)$$

donde s_1 , v_1 y s_2 , v_2 son los volúmenes y las entropías moleculares de las dos fases.

En esta fórmula conviene expresar la diferencia $s_1 - s_2$ en función del calor de transición de una fase a la otra. Substituyendo $q = T(s_2 - s_1)$, se encuentra la llamada fórmula de *Clapeyron-Clausius*,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (82.2)$$

Esta fórmula determina la variación de la presión de las fases que se encuentran en equilibrio al variar la temperatura, o, con otras palabras, la variación de la presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio de las fases. La misma fórmula, escrita en la forma

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

determina la variación de la temperatura de transición entre dos fases (por ejemplo, el punto de congelación o de ebullición) al variar la presión. Dado que el volumen molecular de un gas es siempre mayor que el volumen del líquido, y que en la transición de líquido a vapor se absorbe calor, la temperatura de ebullición aumenta siempre, por lo tanto, al aumentar la presión ($dT/dP > 0$). En cambio, el punto de congelación aumenta o disminuye al aumentar la presión según que aumente o disminuya el volumen cuando aquélla crece.

Todas estas consecuencias de la fórmula (82.2) se encuentran en perfecto acuerdo con el principio de Le Chatelier. Consideremos, por ejemplo, un líquido que se halla en equilibrio con su vapor saturado. Si se aumenta la presión, deberá elevarse la temperatura de ebullición, como consecuencia de lo cual parte del vapor pasa al líquido, lo que a su vez provoca una disminución de la presión, es decir, todo ocurre como si el sistema se opusiera a la acción que lo aparta de su equilibrio.

Consideremos el caso particular de la fórmula (82.2) correspondiente al equilibrio de un sólido o de un líquido con su vapor. La fórmula (82.2) determina entonces la variación de la presión de vapor saturado con la temperatura.

El volumen de un gas es de ordinario mucho mayor que el volumen del cuerpo condensado que contiene el mismo número de partículas. Por lo tanto, en (82.2) podemos despreciar el volumen v_1 comparado con el volumen v_2 (consideramos el gas como segunda fase), es decir, podemos tomar $dP/dT = q/Tv_2$. Considerando el vapor como un gas perfecto, expresemos su volumen en función de la presión y de la temperatura de acuerdo con $v_2 = T/P$; obtenemos entonces:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{T^2},$$

o bien

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{T^2}. \quad (82.3)$$

Obsérvese que en los intervalos de temperatura en los que se puede considerar constante el calor de transición, la presión de vapor saturado varía con la temperatura según una ley exponencial ($\sim e^{-q/T}$).

PROBLEMAS

- Determinar la capacidad calorífica del vapor a lo largo de la curva de equilibrio del líquido y su vapor saturado (es decir, la capacidad calorífica para un proceso en el que el líquido se encuentra constantemente en equilibrio con su vapor saturado). El vapor se considera como un gas perfecto.

Solución. La capacidad calorífica buscada h es igual a

$$h = T ds/dT$$

donde ds/dT es la derivada a lo largo de la curva de equilibrio, es decir,

$$h = T \frac{ds}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = c_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT}.$$

Substituyendo para dP/dT la expresión (82.3) y $v = T/P$, encontraremos:

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

A bajas temperaturas h es negativo, es decir, si se extrae calor de tal manera que el vapor se encuentre constantemente en equilibrio con el líquido, su temperatura puede crecer.

2. Determinar la variación del volumen de un vapor con la temperatura en un proceso en el que el vapor se encuentra constantemente en equilibrio con el líquido (es decir, a lo largo de la curva de equilibrio del líquido con su vapor).

Solución. Hay que determinar la derivada dv/dT a lo largo de la curva de equilibrio:

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Substituyendo (82.3) y haciendo para el volumen $v = T/P$, se encuentra:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P} \left(1 - \frac{q}{T} \right).$$

A bajas temperaturas $dv/dT < 0$, es decir, en el proceso considerado el volumen del vapor disminuye al aumentar la temperatura.

§ 83. El punto crítico

La curva de equilibrio de las fases (en el plano P, T) puede terminar en un cierto punto (fig. 16); tal punto se llama *punto crítico*, y a la temperatura y a la presión que le corresponden, *temperatura crítica* y *presión crítica*. A temperaturas mayores que T_{cr} y para presiones mayores que P_{cr} , no existen fases diferentes y el cuerpo es siempre homogéneo. Cabe decir que en el punto crítico desaparece la diferencia entre ambas fases. El concepto de punto crítico fue introducido por vez primera por D. I. MENDELEEV (1860).

Cuando existe punto crítico, el diagrama de equilibrio en coordenadas T, V toma la forma que muestra la figura 17. A medida que la temperatura se acerca a su valor crítico, los volúmenes específicos de las fases que se encuentran en equilibrio mutuo se aproximan, y en el punto crítico (K en la figura 17), coinciden. Una forma análoga tiene el diagrama en las coordenadas P, V .

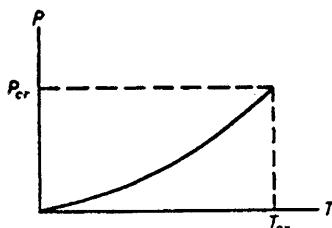


FIG. 16

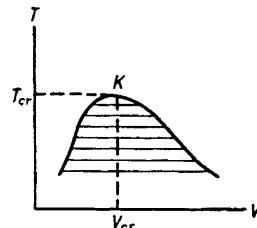


FIG. 17

Cuando existe un punto crítico, entre cada par de estados de la materia puede tener lugar una transición continua en la que en ningún momento se produce la descomposición en dos fases — para esto es necesario hacer variar el estado a lo largo de una curva cualquiera que contornea al punto crítico y que no corta en ningún punto a la curva de equilibrio. En este sentido, cuando existe punto crítico, pasa a ser un puro convenio el propio concepto de fases diferentes y es imposible indicar en todos los casos qué estados son de una fase y cuáles son de la otra. Rigurosamente hablando, sólo es posible hablar de dos fases cuando ambas existen simultáneamente, en contacto la una con la otra, es decir, cuando se encuentran sobre la curva de equilibrio.

Es claro que un punto crítico puede existir únicamente para aquellas fases tales que la diferencia entre ellas posee tan sólo un carácter puramente cuantitativo. Así un líquido y un gas difieren uno de otro solamente en el mayor o menor papel de la interacción entre las moléculas.

En cambio, las fases como un líquido y un sólido (un cristal) o diferentes modificaciones cristalinas de una substancia, difieren cualitativamente entre sí, puesto que se distinguen por su simetría interna (para más detalles acerca de esto, véase el capítulo XIII). Es claro que de cualquier propiedad (elemento) de simetría sólo cabe decir o que existe, o que no existe; puede aparecer o desaparecer tan sólo de manera súbita, bruscamente, y no de modo continuo. En cada estado el cuerpo poseerá una simetría o la otra y, por consiguiente, siempre es posible indicar a cual de las dos fases pertenece. Por lo tanto, un punto crítico no puede existir para tales fases y la curva de equilibrio o bien debe alejarse hasta el infinito o bien ha de terminar en la intersección con las curvas de equilibrio de otras fases.

Un punto ordinario de cambio de fases no representa, desde el punto de vista matemático, una singularidad para las magnitudes termodinámicas de la substancia. De hecho, cada una de las fases puede existir (aunque sea como metaestable), también al otro lado del punto de transición; las desigualdades termodinámicas no dejan de cumplirse en este punto. En el punto de transición, los potenciales químicos de ambas fases son iguales entre sí: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$; para cada una de las funciones $\mu_1(P, T)$ y $\mu_2(P, T)$, en nada se hace notar este punto *.

Representemos en el plano P, V una isotermia cualquiera de un líquido y de un gas, es decir, la curva que da P en función de V en una dilatación isotermia de un cuerpo homogéneo (*abc* y *def* en la figura 18). De acuerdo con la desigualdad termodinámica $(\partial P / \partial V)_T < 0$, P es función decreciente de V . Esta pendiente de las isotermas debe conservarse también hasta algo más allá de los puntos en que cortan a la curva de equilibrio del líquido y del gas (*b* y *e*); los arcos *bc* y *ed* de las isotermas

* Sin embargo, hay que observar que estas afirmaciones encierran un cierto convencionalismo ligado con una relativa indeterminación del propio concepto de la función $\mu(P, T)$ en el dominio de metaestabilidad. Un estado metaestable representa un equilibrio incompleto que posee un cierto tiempo de relación — en el presente caso, respecto del proceso de formación de una nueva fase en germen (véase § 150). Por ello, las funciones termodinámicas se pueden determinar en un tal estado tan sólo prescindiendo de estos procesos y es imposible considerarlas como prolongación analítica de las funciones a partir del dominio de estabilidad, que corresponde a los estados completamente de equilibrio de la materia.

corresponden al sobrecalentamiento del líquido y al subenfriamiento del vapor, ambos metaestables, en los que las desigualdades termodinámicas siguen cumpliéndose como antes *. Si se tiene en cuenta que los puntos *b* y *e*, correspondientes a un líquido y a un gas que se encuentran en equilibrio entre sí, tienen la misma ordenada *P*, es claro que ambas isotermas no pueden transformarse una en otra de manera continua y debe existir entre ellas un salto. Las isotermas terminan en puntos (*c* y *d*) en los que se viola la desigualdad termodinámica, es decir, en los que $(\partial P / \partial V)_T$ se anula. Construyendo el lugar geométrico de los puntos en que terminan las isotermas del líquido y del gas, obtenemos una curva (*AKB* en la figura 18)

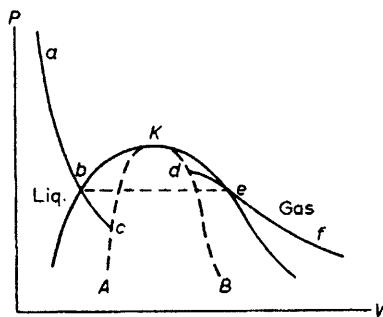


FIG. 18

sobre la que dejan de cumplirse (para un cuerpo homogéneo) las desigualdades termodinámicas; dicha curva limita el dominio en el que el cuerpo, sean cuales sean las condiciones en que se encuentre, no puede existir como homogéneo. Las regiones entre esta curva y la curva de equilibrio de las fases corresponden al sobrecalentamiento del líquido y al subenfriamiento del vapor; es evidente que en el punto crítico ambas curvas deben ser tangentes entre sí, como se representa en la figura 18.

En cuanto a los puntos que se encuentran sobre la propia curva *AKB*, de ellos sólo un punto — el punto crítico *K* — corresponde a estados de un cuerpo homogéneo que existen realmente, el único punto en que esta curva es tangente al dominio de estados homogéneos estables. De acuerdo con lo antes dicho, en el estado crítico tenemos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (83.1)$$

En el párrafo siguiente se demostrará que para que este estado sea estable, a la vez debe anularse en él también la derivada segunda:

* A una variación isoterna, completamente de equilibrio, del estado entre los puntos *b* y *e* corresponde, claro está, el segmento horizontal de recta *be* en el que tiene lugar la separación de las dos fases.

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (83.2)$$

Las condiciones (83.1-2) representan dos ecuaciones con dos incógnitas, que pueden quedar satisfechas tan sólo en un punto aislado — el punto crítico de la substancia.

Conviene señalar que la condición (83.1) en el punto crítico puede obtenerse también mediante las sencillas consideraciones que siguen. Cerca del punto crítico, los volúmenes específicos del líquido y del vapor son próximos entre sí. Designándolos por V y $V + \delta V$, escribiremos la condición de igualdad de las presiones de ambas fases en la forma

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T). \quad (83.3)$$

Desarrollando el segundo miembro de la igualdad en potencias de δV y dividiendo por la cantidad pequeña, pero no nula, δV , encontramos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \frac{\delta V}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T + \dots = 0. \quad (83.4)$$

Se ve aquí que cuando δV tiende a cero, es decir, en el punto crítico, a cero debe tender en cualquier caso $(\partial P / \partial V)_T$.

En relación con el análisis del problema de los estados metaestables de un líquido, hay que observar el siguiente hecho interesante. El arco de isoterma que corresponde al líquido recalentado (bc en la figura 18), puede encontrarse en parte por debajo del eje de abcisas. Con otras palabras, un líquido sobrecalentado puede tener una presión negativa; un tal líquido actúa sobre la superficie que lo limita con una fuerza dirigida hacia el interior del volumen del mismo. Así, pues, la presión no es una magnitud necesariamente positiva, y en la naturaleza pueden existir también estados de un cuerpo — aunque solamente como metaestables — con valores negativos de la presión (de esto se habló ya en el § 12).

§ 84. Propiedades de la materia cerca del punto crítico

Existen toda clase de motivos para creer que la línea que limita el dominio en que es absolutamente imposible la existencia de un cuerpo homogéneo (línea AKB en la figura 18), es una línea de puntos singulares de las magnitudes termodinámicas. El análisis teórico de esta cuestión, sin embargo, aun hoy no ha sido efectuado todavía y se desconoce el carácter de esta singularidad. Con todo, la teoría expuesta en este párrafo se basa, esencialmente, en la hipótesis de que sobre dicha línea, incluido el propio punto crítico, las magnitudes termodinámicas de la materia (como función de las variables V y T) no tienen ninguna singularidad matemática, de modo

que esta curva se caracteriza solamente por la anulación de $(\partial P / \partial V)_T$ *. En esta situación, es imposible decir cuáles de los resultados de este análisis deberán conservarse en la teoría correcta y cuáles sufrirán modificaciones esenciales.

Teniendo en cuenta esta salvedad, estudiemos primero las condiciones de estabilidad del estado de una substancia en el propio punto crítico. Al deducir las desigualdades termodinámicas en el § 21, partimos de la condición (21.1), de la que se obtuvo la desigualdad (21.2), que se cumple bajo las condiciones (21.3-4). Al caso que ahora nos interesa, $(\partial P / \partial V)_T = 0$, corresponde un caso especial de las condiciones de extremo, a saber, cuando en (21.4) vale el signo de igualdad:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 = 0. \quad (84.1)$$

La forma cuadrática (21.2) puede ser ahora, según sean los valores δS y δV , tanto positiva como igual a cero; por consiguiente, la cuestión de si la magnitud $E - T_0 S + P_0 V$ presenta un mínimo, exige un estudio ulterior.

Es claro que debemos examinar precisamente el caso en el que en (21.2) vale el signo de igualdad:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 = 0. \quad (84.2)$$

Teniendo en cuenta (84.1), esta igualdad se puede escribir también de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\partial^2 E / \partial S^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \right)^2 = \frac{1}{\partial^2 E / \partial S^2} \left[\delta \frac{\partial E}{\partial S} \right]^2 = \frac{C_v}{T} (\delta T)^2 = 0$$

Así, pues, la igualdad (84.2) significa que hemos de considerar las desviaciones respecto del equilibrio cuando se conserva constante la temperatura ($\delta T = 0$).

Cuando la temperatura es constante, la desigualdad de partida (21.1) toma la forma: $\delta F + P \delta V > 0$. Desarrollando δF en serie de potencias de δV y teniendo en cuenta que, por hipótesis, es $\partial^2 F / \partial V^2 = -(\partial P / \partial V)_T = 0$, encontraremos:

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right) \delta V^4 + \dots < 0.$$

Para que esta desigualdad valga cualquiera que sea δV , debe ser:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0. \quad (84.3)$$

* Como función de las variables P , T , las magnitudes termodinámicas presentan en este caso una singularidad debida a la anulación del jacobiano $\partial(P, T) / \partial(V, T)$ del cambio de variables.

Obsérvese que el caso en que vale en (21.3) el signo de igualdad ($\partial^2 E / \partial S^2 = 0$, o lo que es lo mismo, $C_v = \infty$), es ahora imposible, ya que supondría la violación de la condición (21.4). A su vez, la anulación simultánea de las dos expresiones (21.3) y (21.4) es también imposible: si a la condición de que se anule ($\partial P / \partial V)_T$ y ($\partial^2 P / \partial V^2)_T$ se añade todavía una condición, se obtendrían tres ecuaciones con dos incógnitas que, en general, carecen de soluciones comunes *.

Pasemos ahora a estudiar las ecuaciones de estado de una substancia cerca del punto crítico.

Introduzcamos las notaciones **:

$$T - T_c = t, \quad V - V_c = v.$$

y consideremos las propiedades de las substancias para v y t pequeños. Limitándonos a los primeros términos del desarrollo, escribiremos:

$$-(\partial P / \partial V)_T = At + Bv^2. \quad (84.4)$$

No existe en este desarrollo un término proporcional a v , ya que el coeficiente de v es la derivada segunda de la presión respecto del volumen, derivada que es nula en el punto crítico. En cuanto al término con el producto tv , en cualquier caso es menor que At ; lo mismo cabe decir del término proporcional a t^2 . Por el contrario debemos conservar Bv^2 , porque si bien ambas cantidades t y v se suponen pequeñas, sin embargo, nada se supone acerca de su magnitud relativa, de modo que el término Bv^2 no es necesariamente menor que At .

Dado que en el punto crítico $(\partial^3 P / \partial V^3)_T < 0$, el coeficiente B debe ser positivo. Además, en todos los puntos cerca del punto crítico que representan un estado estable de la materia, debe ser $-(\partial P / \partial V)_T > 0$. En particular, esto vale para todos los puntos con $t > 0$ (nunca se produce aquí la separación en fases). De esto se sigue que también es positivo el coeficiente A .

De (84.4) deducimos para la presión la igualdad

$$P = -Atv - (Bv^3/3) + f(t) \quad (84.5)$$

donde $f(t)$ es función sólo de t y carece de importancia para lo que perseguimos.

La fórmula (84.5) determina la forma de las isotermas de una substancia homogénea cerca del punto crítico. Para $t > 0$ la isoterma $P(v)$ es función monótona decreciente (curva 1 de la figura 19). La isoterma (curva 2) que corresponde a la temperatura crítica ($t = 0$), presenta una inflexión en el punto crítico ($v = 0$).

* La anulación de las derivadas $(\partial P / \partial V)_T$ y $(\partial^2 P / \partial V^2)_T$ en el punto crítico puede considerarse, al parecer, como fuera de duda sobre la base de los datos experimentales. Menos segura puede ser la no anulación de la tercera derivada $(\partial^3 P / \partial V^3)_T$. Existen también datos que indican la tendencia a infinito de la capacidad calorífica C_v en el punto crítico, para lo que no existe ningún fundamento en la teoría expuesta

** ¡No se confunda, en este párrafo, v con el volumen molecular que utilizamos en los otros párrafos!

Finalmente, a temperaturas inferiores a la crítica ($t < 0$) las isotermas (curvas 3 y 4) presentan un máximo y un mínimo entre los que se encuentra un arco en el que $(\partial P/\partial v)_t > 0$ (representado por puntos en la figura 19) que no corresponde a absolutamente ningún estado homogéneo de la substancia que exista realmente en la naturaleza *.

Como se explicó ya en el § 83, a la transición de equilibrio de un líquido a gas corresponde un segmento de recta horizontal (AD en la isoterma 4), AB es la isoterma del líquido sobrecalentado, y DC , la del vapor subenfriado.

Determinemos las abcisas de los puntos A y D , es decir, los volúmenes v_1 y v_2 de un líquido y un gas que se encuentran en equilibrio **. Escribiremos la condición $\mu_1 = \mu_2$ de equilibrio de las fases en la forma

$$\int_1^2 d\mu = 0$$

donde la integral se toma a lo largo de la línea de transición del estado de una de las fases al estado de la otra fase. Efectuemos la integración a lo largo de la isoterma $ABCD$. Dado que para $T = \text{const}$ se tiene $d\mu = V dP = (V_{\text{cr}} + v) dP$, será

$$\int_1^2 d\mu = \int_1^2 v dP + V_{\text{cr}}(P_2 - P_1) = 0;$$

pero la presión de ambas fases en equilibrio es la misma, $P_1 = P_2$, de modo que en definitiva es

$$\int_1^2 v dP = \int_{v_1}^{v_2} v (\partial P / \partial v)_t dv = 0. \quad (84.6)$$

Substituyendo cerca del punto crítico la expresión (84.4), se encuentra que el integrando es función impar de v . Es claro, por lo tanto, que debe ser

$$v_1 = -v_2.$$

* En realidad, cabe esperar que en una teoría que tenga en cuenta de manera correcta la singularidad de las magnitudes termodinámicas en el límite de los estados metaestables, no existirá en modo alguno la curva BC .

** Por volumen se entiende siempre, claro está, el volumen que corresponde a una determinada cantidad de materia.

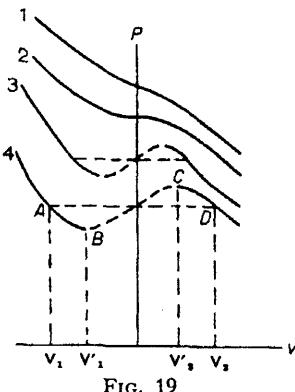


FIG. 19

Utilizando ahora la condición $P_1 = P_2$ y la fórmula (84.5), se encuentra:

$$Atv_1 + (Bv_1^3/3) = -Atv_1 - (Bv_1^3/3)$$

es decir

$$At + (Bv_1^2/3) = 0.$$

De aquí se sigue

$$v_1 = -v_2 = -\sqrt{(-3At/B)}. \quad (84.7)$$

Por lo tanto, v_1 y v_2 son iguales entre sí en valor absoluto y proporcionales a la raíz cuadrada de $T_{cr} - T$. Con otras palabras, la curva de equilibrio de las fases en el diagrama T, v tiene en el punto crítico un simple máximo.

Es fácil determinar también los volúmenes v'_1 y v'_2 que corresponden a las fronteras de los dominios metaestables (puntos B y C en la isoterma 4, figura 19). En estos puntos tenemos:

$$-(\partial P/\partial v)_t = At + Bv^2 = 0,$$

de donde

$$v'_1 = -v'_2 = -\sqrt{(-At/B)}. \quad (84.8)$$

También estos volúmenes son proporcionales a la raíz cuadrada de $T_{cr} - T$ y $\sqrt{3}$ veces menores que los volúmenes v_1 y v_2 a la misma temperatura.

El calor de transición (calor de vaporización) se anula en el punto crítico. Dado que la temperatura de las dos fases que se encuentran en equilibrio es la misma y que la diferencia de volúmenes cerca del punto crítico es pequeña, para el calor de transición se puede escribir:

$$q = T(S_2 - S_1) \cong T_{cr}(\partial S/\partial v)_t(v_2 - v_1). \quad (84.9)$$

y ya que la diferencia $v_2 - v_1$ es proporcional a $\sqrt{T_{cr} - T}$, también el calor de transición es proporcional a esta misma raíz.

De la fórmula

$$C_p - C_v = -T \frac{(\partial P/\partial t)_v^2}{(\partial P/\partial v)_t},$$

se sigue que en el punto crítico, a la vez que se anula $(\partial P/\partial v)_T$, tiende a infinito la capacidad calorífica C_p . Substituyendo en esta fórmula (84.4), se encuentra que

$$C_p \propto \frac{1}{At + Bv^2}. \quad (84.10)$$

En particular, para los estados que se hallan sobre la curva de equilibrio, v es proporcional a \sqrt{t} y, por consiguiente, $C_p \sim 1/t$.

§ 85. Ley de los estados correspondientes

La ecuación de estado interpoladora de van der Waals

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NT$$

está cualitativamente de acuerdo con las propiedades de la transición entre líquido y vapor que hemos descrito en los párrafos precedentes. Las isotermas determinadas por esta ecuación se representan en la figura 20. Como se advierte fácilmente, son análogas a las representadas en la figura 19. A la transición de equilibrio de líquido a vapor corresponden, también aquí, segmentos rectilíneos horizontales, cuyas posiciones se determinan por las condiciones de equilibrio:

$$\int_1^2 V dP = 0, \quad (85.1)$$

donde la integral se toma, en el presente caso, a lo largo de la isoterna de van der Waals entre los puntos inicial y final del segmento horizontal. Esta condición significa geométricamente que son iguales las áreas rayadas en la figura 20 para una de las isotermas.

Expresemos la temperatura, la presión y el volumen críticos en función de los parámetros a y b que aparecen en la ecuación de van der Waals. Para ello escribámosla en la forma

$$P = \frac{NT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2}$$

e igualemos a cero las derivadas

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NT}{(V-Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2NT}{(V-Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} = 0.$$

De estas tres ecuaciones se deduce:

$$T_{cr} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad V_{cr} = 3Nb, \quad P_{cr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (85.2)$$

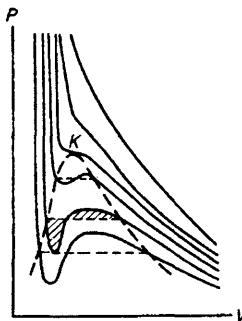


FIG. 20

Introduzcamos ahora en vez de las magnitudes T , P , V , las magnitudes

$$T' = \frac{T}{T_{cr}}, \quad P' = \frac{P}{P_{cr}}, \quad V' = \frac{V}{V_{cr}}. \quad (85.3)$$

Estas reciben el nombre de temperatura, presión y volumen reducidos. En el punto crítico, los tres son iguales a la unidad.

Si en la ecuación de van der Waals se substituyen T' , P' , V' en vez de T , P , V , obtendremos:

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2} \right) (3V' - 1) = 8T'. \quad (85.4)$$

Ésta es la llamada *ecuación reducida de van der Waals*. En ella figuran solamente V' , P' y T' y no aparece ninguna magnitud que caracterice la substancia dada. Por ello, la ecuación (85.4) es la ecuación de estado de todos los cuerpos a los que es realmente aplicable la ecuación de van der Waals. Los estados de estos cuerpos en los que T' , P' , V' poseen los mismos valores se llaman *estados correspondientes* (los estados críticos de todos los cuerpos, evidentemente, son estados correspondientes). De (85.4) se sigue que si para dos cuerpos son iguales dos de las tres cantidades T' , P' , V' , para ellos es también la misma la tercera de estas cantidades, es decir, Se encuentran en estados correspondientes (*ley de los estados correspondientes*).

Las isotermas «reducidas» $P' = P'(V')$, determinadas por la ecuación (85.4), son las mismas para todas las substancias. Por consiguiente, las mismas son también las posiciones de los segmentos rectilíneos que determinan los puntos de transición de líquido a gas. Ello permite concluir que, para temperaturas reducidas iguales, todas las substancias deben poseer los mismos valores de: 1) la presión reducida de vapor saturado, 2) el volumen específico reducido de vapor saturado y 3) el volumen específico reducido del líquido que se encuentra en equilibrio con el vapor saturado.

La ley de los estados correspondientes puede aplicarse también al calor de paso del estado líquido al gaseoso. El papel de «calor reducido de vaporización» debe representarlo en este caso una cantidad sin dimensiones, es decir, q/T_{cr} . De esta manera, podemos escribir *:

$$q/T_{cr} = f(T/T_{cr}). \quad (85.5)$$

Para terminar, observemos que la ley de los estados correspondientes no es específica precisamente de la ecuación de van der Waal. Los parámetros que caracterizan una substancia en particular, desaparecen al pasar a las magnitudes reducidas de cualquier ecuación de estado que contenga solamente dos de tales parámetros. La ley de los estados correspondientes, entendida como proposición de carácter general, no está vinculada a tal o cual forma concreta de la ecuación de estado y es de suyo algo más aproximada que la ecuación de van der Waals. Sin embargo, también su aplicabilidad es, en general, muy limitada.

* A temperaturas muy por debajo de la crítica, la razón q/T_{cr} es igual aproximadamente a diez (q es el calor molecular de vaporización).

CAPÍTULO 9

DISOLUCIONES

§ 86. Sistemas con diferentes partículas

Hasta aquí nos hemos limitado a considerar cuerpos constituidos por partículas iguales. Pasamos ahora a estudiar sistemas formados por partículas diferentes. A este tipo pertenecen toda clase de mezclas de varias substancias; si de una de las substancias de la mezcla hay una cantidad considerablemente mayor que de las otras, dicha mezcla se llama *disolución* de estas substancias en la que predomina (el disolvente).

Se suele llamar número de *componentes independientes* del sistema el número de substancias cuyas cantidades, en el estado de equilibrio completo, se pueden fijar arbitrariamente. Todas las magnitudes termodinámicas del sistema en completo equilibrio quedan determinadas, por ejemplo, por los valores de la temperatura y de la presión y por los números de partículas de las componentes independientes. El número de componentes independientes puede no coincidir con el número total de diferentes substancias en el sistema si entre éstas puede tener lugar una reacción química; si dicho sistema se encuentra en equilibrio incompleto, para determinar sus magnitudes termodinámicas es necesario, en general, dar las cantidades de todas las substancias que intervienen en el mismo.

Es fácil generalizar los resultados del § 24 a cuerpos constituidos por substancias diferentes. En primer lugar, todas las magnitudes termodinámicas deben ser funciones homogéneas de primer grado respecto de todas las variables aditivas — números de partículas diferentes y volumen.

Además, en las fórmulas (24.5), (24.7-9) hay que escribir ahora en vez del término μdN la suma $\sum_i \mu_i dN_i$, donde N_i es el número de partículas de i -ésima especie

y las magnitudes μ_i reciben el nombre de potenciales químicos de las correspondientes substancias. De acuerdo con esto, en las fórmulas (24.6) y (24.10) es necesario escribir los índices i en el potencial químico y en el número de partículas. Para hallar el potencial químico de una cualquiera de las substancias que entran en la composición de la mezcla, hay que derivar una de las magnitudes E, F, Φ, W respecto del

correspondiente número de partículas. En particular,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T}. \quad (86.1)$$

Los potenciales químicos se expresan aquí en función de la presión, de la temperatura y de las *concentraciones*, es decir, de las razones de los números de partículas de las diferentes substancias. Estos últimos pueden figurar en μ_i solamente en forma de razones, ya que, siendo Φ una función homogénea de primer grado de las N_i , los potenciales químicos deben ser funciones homogéneas de grado cero respecto de estas variables.

Del hecho de que Φ es función homogénea de primer grado respecto de N_i , se sigue, de acuerdo con el teorema de Euler,

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \quad (86.2)$$

lo que constituye una generalización de la fórmula $\Phi = N\mu$.

Para el potencial Ω tendremos ahora

$$\Omega = F - \Sigma \mu_i N_i$$

y de aquí se sigue de nuevo la fórmula $\Omega = -PV$. Esta última deja de ser aplicable tan sólo para los cuerpos que se encuentran en un campo exterior, cuando es diferente la presión en las diferentes partes del cuerpo.

También los resultados del § 25 se generalizan sin más: las condiciones de equilibrio del sistema en un campo exterior exigen que sea constante en todo el sistema, no sólo la temperatura, sino también los potenciales químicos de cada una de las componentes:

$$\mu_i = \text{const.} \quad (86.3)$$

Finalmente, la distribución de Gibbs para los sistemas constituidos por partículas diferentes toma la forma

$$w_{nN_1N_2\dots} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \Sigma \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{T} \right\}, \quad (86.4)$$

que es la generalización natural de la fórmula (35.2).

§ 87. Regla de las fases

Consideremos ahora un sistema constituido por substancias diferentes y for-

mado por el conjunto de un cierto número de fases (r) en contacto entre sí (se supone que cada fase contiene, en general, todas las substancias).

Sea n el número de componentes independientes en el sistema. Entonces cada fase se caracteriza por la presión, la temperatura y los n potenciales químicos. Por lo dicho en el § 81, sabemos ya que la condición de equilibrio de las fases constituidas por partículas idénticas es la igualdad de las temperaturas, de las presiones y de los potenciales químicos. Es evidente que en el caso general de varias componentes, la condición de equilibrio de las fases será la de igualdad de sus temperaturas, de sus presiones y de cada uno de sus potenciales químicos. Sean P y T la temperatura y la presión comunes a todas las fases; para distinguir los potenciales químicos relativos a las diferentes fases y componentes, les atribuiremos dos índices, de los cuales los superiores (cifras romanas) designarán la fase, y los inferiores (cifras arábigas), la componente. Las condiciones de equilibrio de las fases se pueden escribir entonces en la forma

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^r, \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^r, \\ &\dots \dots \dots \dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \dots = \mu_n^r. \end{aligned} \right\} \quad (87.1)$$

Cada uno de estos potenciales es función de $n+1$ variables independientes: P , T y de las $n-1$ concentraciones de las diferentes componentes en la fase dada (en cada fase se tienen n números independientes de partículas de especies distintas, entre los que pueden haber $n-1$ razones independientes).

Las condiciones (87.1) representan un sistema de $n(r-1)$ ecuaciones. El número de incógnitas en ellas es igual a $2+r(n-1)$. Para que estas ecuaciones tengan solución, es necesario que su número sea en cualquier caso no mayor que el número de incógnitas, es decir, $n(r-1) \leq 2+r(n-1)$, de donde

$$r < n+2. \quad (87.2)$$

Con otras palabras, en un sistema constituido por n componentes independientes, pueden encontrarse simultáneamente en equilibrio no más de $n+2$ fases. Esta es la llamada *regla de las fases de Gibbs*. En el § 81 encontramos un caso particular de esta regla: cuando hay una sola componente, el número de fases que pueden existir a la vez, en contacto unas con otras, no puede ser mayor que tres.

Si el número r de fases es menor que $n+2$, en las ecuaciones (87.1) $n+2-r$ variables pueden, evidentemente, tener valores arbitrarios. Con otras palabras, es posible cambiar arbitrariamente $n+2-r$ variables cualesquiera sin perturbar el equilibrio; con esto, claro está, las otras variables variarán de manera bien determinada. El número de variables cuyos valores se pueden cambiar arbitrariamente sin perturbar el equilibrio se llama *grados de libertad termodinámicos* del sistema.

Si lo designamos por la letra f , la regla de las fases se puede escribir en la forma

$$f = n+2-r , \quad (87.3)$$

donde f no puede ser, por supuesto, menor que cero. Si el número de fases es igual a su valor máximo posible $n+2$, resulta $f = 0$, esto es, en las ecuaciones (87.1) están determinadas todas las variables y es imposible modificar ni una sola de ellas sin perturbar el equilibrio y sin que desaparezca una de las fases.

§ 88. Disoluciones diluidas

Pasemos ahora (§§ 88-93) al estudio de las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas, es decir, de aquellas disoluciones en las que el número de moléculas de las substancias disueltas (solutos) es considerablemente menor que el número de moléculas del disolvente. Consideraremos primero el caso de una disolución con una sola substancia disuelta; la generalización al caso de una disolución con varios solutos se puede efectuar de manera inmediata.

Sea N el número de moléculas del disolvente en la disolución y n el número de moléculas de la substancia disuelta. Llamaremos concentración de la disolución a la razón $n/N = c$; de acuerdo con la hipótesis hecha, se tiene $c \ll 1$.

Hallaremos la expresión del potencial termodinámico de la disolución. Sea $\Phi_0(T, P, N)$ el potencial termodinámico del disolvente puro (en el que nada se ha disuelto). De acuerdo con la fórmula $\Phi = N\mu$ (válida para substancias puras), aquél se puede escribir en la forma $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, donde $\mu_0(P, T)$ es el potencial químico del disolvente puro. Designemos por $\alpha = \alpha(P, T, N)$ la pequeña variación que experimentaría el potencial termodinámico al introducir en el disolvente una sola molécula del soluto. En virtud de la hipótesis de que la disolución es diluida, las moléculas de la substancia disuelta se encuentran en ella a distancias relativamente grandes unas de otras, por lo que su interacción es débil. Despreciando esta interacción, cabe afirmar que la variación del potencial químico al introducir en el disolvente n moléculas del soluto es igual a $n\alpha$. Sin embargo, en la expresión $\Phi_0 + n\alpha$ que así se obtiene no se ha tenido todavía en cuenta de manera adecuada la identidad de todas las moléculas de la substancia disuelta. Ésta, en efecto, es la expresión que se obtendría según la fórmula (31.5) si al calcular la integral estadística todas las partículas del soluto se consideran distintas entre sí. Conforme sabemos [cf. (31.7)], la integral estadística calculada de esta manera* debe dividirse todavía, en realidad, por $n!$.

Esto conduce a que en la energía libre, y por ello también en el potencial Φ , aparezca un término adicional $T \ln n!$ De esta manera,

* Despreciamos aquí los efectos cuánticos, lo que es siempre lícito para una disolución diluida — al igual que para un gas suficientemente enrarecido.

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + T \ln n!.$$

Ahora bien, dado que n es de suyo un número muy grande, aunque a la vez pequeño comparado con N , en el último término se puede reemplazar :
 $\ln n! = n \ln(n/e)$.

Entonces $\Phi = N\mu_0 + n\left(\alpha + T \ln \frac{n}{e}\right) = N\mu_0 + nT \ln\left(\frac{n}{e^{n/T}}\right)$.

Tengamos ahora en cuenta el hecho de que Φ debe ser una función homogénea de primer grado respecto de n y N . Para ello, evidentemente, es necesario que la función que sigue al símbolo de logaritmo sea de orden cero respecto de n y N , para lo cual $e^{n/T}$ debe ser inversamente proporcional a N , es decir, debe ser de la forma $f(P, T)/N$. Así, pues,

$$\Phi = N\mu_0 + nT \ln\left[\frac{n}{eN}f(P, T)\right].$$

Introduciendo una nueva función de P y T : $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$, para el potencial termodinámico de la disolución, encontramos finalmente la expresión

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T). \quad (88.1)$$

La hipótesis que hicimos al principio de este párrafo acerca de la adición de un término de la forma $n\alpha$ al potencial del disolvente puro, en esencia no es sino la del desarrollo en serie de potencias de n limitado a los primeros términos. El término de orden siguiente respecto de n en Φ tiene la forma $n^2 f_1(P, T, N)$, pero, dado que Φ debe ser una función homogénea de N y n , $f_1(P, T, N)$ ha de ser inversamente proporcional a N , es decir, $f_1(P, T, N) = \beta(P, T)/2N$, donde β es una función sólo de P y T . De esta manera, y con una aproximación que incluye los términos de segundo orden, el potencial termodinámico de una disolución diluida tiene la forma

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P, T). \quad (88.2)$$

En el caso de una disolución diluida de varias substancias, el potencial termodinámico tiene, evidentemente, en vez de (88.1), la forma

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i, \quad (88.3)$$

donde n_i son los números de moléculas de las diferentes substancias disueltas, y $\psi_i(P, T)$, funciones diferentes. Análogamente se generaliza también la expresión (88.2), que pasa a ser

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik}. \quad (88.4)$$

A partir de la expresión (88.1) es fácil hallar los potenciales químicos del disolvente (μ) y del soluto (μ') en la disolución: el primero de ellos es igual a

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - T \frac{n}{N} = \mu_0 - Tc, \quad (88.5)$$

y el segundo es

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{N} + \psi = T \ln c + \psi. \quad (88.6)$$

§ 89. Presión osmótica

En este párrafo y en los siguientes consideraremos algunas propiedades de las disoluciones, suponiendo como antes que la disolución es diluida y, por ello, utilizaremos las fórmulas del párrafo que precede.

Supongamos que dos disoluciones de una misma substancia en el mismo disolvente, pero que poseen diferentes concentraciones c_1 y c_2 , están separadas entre sí por un tabique a través del cual pueden pasar las moléculas del disolvente, pero no las del soluto (tabique semipermeable). Las presiones a uno y otro lado del tabique serán entonces distintas (los razonamientos del § 12, acerca de la igualdad de las presiones son aquí inaplicables debido a la existencia del tabique semipermeable). La diferencia de estas presiones se llama *presión osmótica*.

La condición de equilibrio entre ambas soluciones será (además de la igualdad de sus temperaturas) la igualdad de los potenciales químicos del disolvente en ellas. Con esto, los potenciales químicos del soluto no tienen por qué ser iguales, ya que, como consecuencia del carácter semipermeable del tabique, el equilibrio puede tener lugar tan sólo con relación al disolvente. Designando las presiones de ambas disoluciones por P_1 y P_2 y utilizando la expresión (88.5), obtenemos la condición de equilibrio en la forma

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \quad (89.1)$$

La diferencia de presiones $P_1 - P_2 = \Delta P$ (es decir, la presión osmótica) es re-

lativamente pequeña para disoluciones diluidas. Por ello, cabe desarrollar $\mu_0(P_2, T)$ en serie de potencias de ΔP y conservar solamente los dos primeros términos:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Substituyendo este resultado en (89.1), encontraremos:

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1)T.$$

Pero $\partial \mu_0 / \partial P$ no es sino el volumen molecular v del disolvente puro. De esta manera,

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{T}{v}. \quad (89.2)$$

En particular, si a un lado del tabique se encuentra disolvente puro ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), la presión osmótica será

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{V} \quad (89.3)$$

donde n es el número de moléculas de substancia disuelta en el volumen V del disolvente (debido a que la solución es diluida, V es igual, con gran aproximación, al volumen total de la disolución). La fórmula (89.3) se llama fórmula de van't Hoff. Hay que hacer observar que esta fórmula es aplicable a las disoluciones diluidas con independencia de cuál sea la especie concreta de las substancias (tanto del disolvente como del soluto), y también su analogía con la ecuación de estado de un gas perfecto. En vez de la presión del gas, aparece aquí la presión osmótica, en vez del volumen del gas, el volumen de la solución, y en vez del número de partículas del gas, el número de moléculas de la substancia disuelta.

La generalización de las fórmulas (89.2) y (89.3) al caso de disoluciones de varias substancias, es obvia: la presión osmótica es igual en este caso a la suma de las presiones osmóticas de cada una de las substancias disueltas, es decir, de las presiones que existirían si se disolvieran por separado cada una de las substancias.

§ 90. Contacto de fases del disolvente

En este párrafo estudiaremos el equilibrio de dos fases del disolvente en contacto, en cada una de las cuales se encuentra disuelta una cierta cantidad de una misma substancia. Las condiciones de equilibrio son (junto a la igualdad de las presiones y de las temperaturas) las igualdades de los potenciales químicos del disolvente y

del soluto en ambas fases. Utilizaremos aquí la primera de ellas y la escribiremos en la forma

$$\mu_0^I(P, T) - c_I T = \mu_0^{II}(P, T) - c_{II} T, \quad (90.1)$$

donde c_I y c_{II} son las concentraciones, y μ_0^I y μ_0^{II} los potenciales químicos de ambas fases del disolvente puro.

Hay que hacer notar que el sistema que ahora consideramos, constituido por dos componentes y que tiene dos fases, posee dos grados de libertad termodinámicos. Por ello, de las cuatro magnitudes P , T , c_I , c_{II} sólo dos se pueden elegir arbitrariamente; si elegimos, por ejemplo, P o T y una de las concentraciones, la otra concentración quedará con ello determinada.

Si ambas fases del solvente no contuviesen el soluto, la condición de equilibrio sería

$$\mu_0^I(P_0, T_0) = \mu_0^{II}(P_0, T_0) \quad (90.2)$$

(designamos por T_0 y P_0 la temperatura y la presión de una y otra fases en estas condiciones).

Así, pues, mientras que en el equilibrio de las fases del disolvente puro, la dependencia entre la presión y la temperatura viene determinada por la ecuación (90.2), después de disolver en estas fases una substancia cualquiera esta misma dependencia se determina por la ecuación (90.1). Para disoluciones diluidas, ambas curvas son próximas entre sí.

Desarrollemos ahora en la igualdad (90.1) $\mu_0^I(P, T)$ y $\mu_0^{II}(P, T)$ en potencias de $P - P_0 = \Delta P$ y de $T - T_0 = \Delta T$, donde P_0 y T_0 son la presión y la temperatura en un punto de la curva de equilibrio de las fases del disolvente puro próximo al punto dado, P , T , sobre la curva de equilibrio de las fases de la disolución. Conservando en el desarrollo solamente los términos de primer orden respecto de ΔP y ΔT y teniendo en cuenta (90.2), de (90.1) se sigue:

$$\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^I}{\partial P} \Delta P - c_I T = \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P} \Delta P - c_{II} T.$$

Pero — $\partial \mu_0 / \partial T$ y $\partial \mu_0 / \partial P$ son precisamente la entropía s y el volumen v del disolvente puro (referidos a una molécula). Atribuyéndoles también un índice que indique la fase, se encuentra:

$$-(s_I - s_{II}) \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) T \quad (90.3)$$

De acuerdo con la fórmula (81.5) tenemos: $(s_{II} - s_I)T = q$, donde q es el calor de transición del disolvente de la primera fase a la segunda. Por lo tanto, (90.3) se puede escribir también en la forma

$$\frac{q}{T} \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) T. \quad (90.4)$$

Distingamos dos casos particulares de esta fórmula. Elijamos primero el punto P_0 , T_0 de forma que $P_0 = P$. Entonces ΔT será la distancia, sobre el eje de abcisas, entre ambas curvas para una misma ordenada. Con otras palabras, ΔT representará la variación de la temperatura de transición entre las dos fases debida a la disolución, es decir, la diferencia entre la temperatura T de esta transición (para la presión P), cuando ambas fases son disoluciones, y la temperatura T_0 de la transición (a la misma presión) para el disolvente puro. Dado que con esto $\Delta P = 0$, de (90.4) deducimos:

$$\Delta T = \frac{T^2(c_I - c_{II})}{q}. \quad (90.5)$$

Si una de las fases (digamos, la primera) es disolvente puro ($c_{II} = 0$, $c_I = c$), será

$$\Delta T = \frac{T^2 c}{q}. \quad (90.6)$$

Esta fórmula determina, en particular, la variación de la temperatura de congelación de una disolución respecto de la del solvente puro si el soluto no es soluble en la fase sólida; las dos fases son ahora la disolución líquida y el disolvente sólido, y ΔT es la diferencia entre la temperatura de congelación del disolvente de la disolución y la temperatura de congelación del disolvente puro. En la congelación se cede calor, es decir, q es negativo. Por ello, también $\Delta T < 0$, es decir, si se congela disolvente puro, la disolución hace que disminuya la temperatura de congelación.

La relación (90.6) determina también la variación de la temperatura de ebullición en la disolución si la substancia disuelta no es volátil: las dos fases son entonces la solución líquida y el vapor de disolvente. ΔT es ahora la diferencia entre la temperatura de ebullición del disolvente en la disolución y la temperatura de ebullición del disolvente puro. Dado que en la ebullición se absorbe calor, es $q > 0$ y, por consiguiente, también $\Delta T > 0$, es decir, la temperatura de ebullición aumenta al disolver.

Todas estas consecuencias de la fórmula (90.6) están completamente de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Supongamos, por ejemplo, que una disolución líquida se encuentra en equilibrio con el disolvente sólido. Si se aumenta la concentración de la solución, según el principio de Le Chatelier la temperatura de congelación debe disminuir de forma que parte del disolvente sólido pase a la disolución y disminuya la concentración. Todo ocurre como si el sistema se opusiera a que se le aparte de su estado de equilibrio. Análogamente, si se aumenta la concentración de una disolución líquida que se encuentra en equilibrio con el vapor del disolvente, la temperatura de ebullición debe aumentar de manera que parte del vapor se condense en la disolución y la concentración disminuya.

Consideremos ahora otro caso particular de la fórmula (90.4), eligiendo el punto P_0 , T_0 tal que $T = T_0$. Entonces ΔP será la distancia entre ambas curvas para una misma abcisa, es decir, la diferencia entre la presión en el equilibrio de dos fases de las disoluciones y la correspondiente a dos fases del disolvente puro (para una misma temperatura). Ahora es $\Delta T = 0$, y de (90.4) deducimos:

$$\Delta P = \frac{T(c_I - c_{II})}{v_I - v_{II}} \quad (90.7)$$

Observemos que la razón

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{q}{T(v_I - v_{II})}$$

se encuentra de acuerdo con la fórmula de Clapeyron-Clausius (aplicable al disolvente puro), como debía ser teniendo en cuenta que ΔP y ΔT son relativamente pequeños.

Apliquemos la fórmula (90.7) al equilibrio entre una fase líquida y una fase gaseosa. En este caso el volumen de una de las fases (el líquido) se puede despreciar comparado con el volumen de la otra, y (90.7) se transforma en

$$\Delta P = \frac{T(c_I - c_{II})}{v} \quad (90.8)$$

donde v es el volumen molecular de la fase gaseosa (la primera). Observando que $Pv = T$ y substituyendo, con la misma aproximación, $P \approx P_0$ (P_0 es la presión de vapor saturado sobre el disolvente puro), se puede escribir esta fórmula en la forma

$$\Delta P = P_0(c_I - c_{II}). \quad (90.9)$$

Si la fase gaseosa representa el vapor del disolvente puro ($c_I = 0$, $c_{II} = c$), (90.9) toma la forma

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c, \quad (90.10)$$

donde c es la concentración de la disolución. Esta fórmula determina la diferencia entre las presiones de vapor saturado del disolvente sobre la disolución (P) y sobre el disolvente puro (P_0). La disminución relativa de la presión de vapor saturado debida a la solución es igual a la concentración de la disolución (ley de Raoul) *.

* No se olvide que por c entendemos la concentración molecular (razón de los números de moléculas n/N).

§ 91. Equilibrio respecto de la substancia disuelta

Consideremos ahora un sistema constituido por dos disoluciones, en contacto, de una misma substancia en distintos disolventes (por ejemplo, en dos líquidos no miscibles). Sus concentraciones las designaremos por las letras c_1 y c_2 .

La condición de equilibrio de este sistema es la de igualdad de los potenciales químicos de la substancia disuelta en ambas soluciones. Mediante (88.6), esta condición se puede escribir en la forma

$$T \ln c_1 + \psi_1(p, T) = T \ln c_2 + \psi_2(p, T).$$

Las funciones ψ_1 y ψ_2 para los dos disolventes son diferentes, claro está. De aquí se sigue:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{(\psi_2 - \psi_1)/T}. \quad (91.1)$$

El segundo miembro de esta igualdad es sólo función de P y de T . Así, pues, la substancia disuelta se distribuye entre los dos disolventes de tal manera que la razón de las concentraciones sea (para una presión y una temperatura dadas) siempre la misma, independientemente de la cantidad total de substancia disuelta y de disolventes (*ley de reparto*). Esta misma ley vale también, evidentemente, para la disolución de una misma substancia en dos fases en contacto de un mismo disolvente.

Pasemos al caso del equilibrio entre un gas (que supondremos perfecto) y su disolución en un disolvente condensado. La condición de equilibrio, es decir, la igualdad de los potenciales químicos del gas puro y del disuelto, se escribirá [mediante (42.6) y (88.6)] en la forma

$$T \ln c + \psi(P, T) = T \ln P + \chi(T).$$

de donde:

$$c = Pe^{(\chi - \psi)/T}. \quad (91.2)$$

La función $\psi(P, T)$ caracteriza las propiedades de la disolución líquida (o sólida); sin embargo, para pequeñas presiones las propiedades de un líquido dependen muy poco de la presión. Por ello, también carece de importancia la dependencia de $\psi(P, T)$ respecto de la presión y podemos suponer que el coeficiente de P en (91.2) es una constante independiente de la presión:

$$c = P. \text{const.} \quad (91.3)$$

De esta manera, cuando un gas se disuelve, la concentración de la disolución (di-

luida) es proporcional a la presión del gas (*ley de Henry*) *.

PROBLEMA

Hallar la variación de la concentración con la altura para una disolución que se encuentra en el campo de la gravedad.

Solución. Apliquemos la condición de equilibrio (86.3) en un campo exterior, escribiéndola para el soluto en la forma: $T \ln c + \psi(P, T) + mgz = \text{const}$, ya que la energía potencial de una molécula del soluto en el campo gravitatorio es mgz (z es la altura, m es la masa de la molécula). Derivemos esta igualdad respecto de la altura, teniendo presente que la temperatura es constante (esta es una de las condiciones de equilibrio):

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial \psi}{\partial P} \frac{dP}{dz} = 0.$$

Dado que el volumen de la disolución es $\partial \Phi / \partial P = N \partial \mu_0 / \partial P + n \partial \psi / \partial P$ (substituyendo para Φ la expresión (88.1)), la magnitud $\partial \psi / \partial P$ se puede llamar volumen v' «correspondiente» a una molécula de la substancia disuelta. Por ello

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg + v' \frac{dP}{dz} = 0.$$

Para hallar la dependencia de P respecto de z , utilizaremos la condición de equilibrio para el disolvente **:

$$v \frac{dP}{dz} + mg = 0$$

donde $v = \partial \mu_0 / \partial P$ es el volumen molecular y M es la masa de una molécula de disolvente. Substituyendo dP/dz en la condición anterior, encontraremos:

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg - Mg \frac{v'}{v} = 0.$$

Si la disolución se puede considerar incompresible, es decir, v y v' constantes, de aquí se sigue la fórmula

$$c = c_0 e^{-(gz/T)(m-v'M/v)}$$

(c_0 es la concentración de la disolución para $z = 0$), es decir, la fórmula barométrica habitual corregida de acuerdo con la ley de Arquímedes.

* Suponemos que las moléculas del gas pasan a la disolución sin cambiar de forma. Si, al disolverse, las moléculas se descomponen (por ejemplo, en la disolución del hidrógeno H_2 en algunos metales), resulta ser otra la dependencia de la concentración respecto de la presión (véase problema 2 del § 104).

** En esta condición, el término que contiene la concentración ($-T dc/dz$) es pequeño y podemos prescindir de él (en la condición para el soluto, contenía c en el denominador y, por consiguiente, no lo era).

§ 92. Desprendimiento de calor y variación de volumen en la disolución

El proceso de disolución va acompañado de desprendimiento o de absorción de calor; nos ocuparemos ahora del cálculo de este efecto calorífico. Determinemos antes el trabajo máximo que se puede realizar a expensas del proceso de disolución.

Supondremos que dicho proceso tiene lugar a temperatura y a volumen constantes. En tal caso, el trabajo máximo se determina por la variación del potencial termodinámico. Calculémoslo para un proceso en el que en la disolución de concentración c se disuelve todavía un pequeño número δn de moléculas del soluto. La variación $\delta\Phi$ del potencial termodinámico total de todo el sistema es igual a la suma de las variaciones del potencial de la disolución y del soluto puro. Dado que a la disolución se añaden δn moléculas de la substancia que se disuelve, la variación de su potencial termodinámico es

$$\delta\Phi_{\text{dis}} = \frac{\partial\Phi_{\text{dis}}}{\partial n} \delta n = \mu' \delta n,$$

donde μ' es el potencial químico del soluto en la disolución. La variación del potencial Φ'_0 del soluto puro es igual a

$$\delta\Phi'_0 = -\frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = -\mu'_0 \delta n,$$

ya que el número de sus moléculas disminuye en δn (μ'_0 es el potencial químico del soluto puro). Por consiguiente, la variación total del potencial termodinámico en el proceso considerado es igual a

$$\delta\Phi = \delta n(\mu' - \mu'_0). \quad (92.1)$$

Falta ahora substituir aquí μ' por su valor (88.6):

$$\delta\Phi = -\delta n(\mu'_0 - \psi - T \ln c)$$

o bien

$$\delta\Phi = -T\delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \quad (92.2)$$

donde la magnitud

$$c_0(P, T) = e^{(\mu'_0 - \psi)/T} \quad (92.3)$$

es la solubilidad, es decir, la concentración de la disolución saturada (disolución que se encuentra en equilibrio con la substancia pura que se disuelve). Esto se sigue

inmediatamente del hecho de que, en el equilibrio, Φ debe presentar un mínimo, es decir, debe ser $\delta\Phi = 0$. La fórmula (92.3) se puede obtener también directamente a partir de la condición de equilibrio de la disolución con el soluto puro, es decir, de la igualdad de los potenciales químicos del soluto, como substancia pura y en la disolución.

Hay que hacer observar que c_0 puede identificarse con la concentración de la disolución saturada tan sólo en el caso en que c_0 sea pequeña, ya que todas las fórmulas de los últimos párrafos son aplicables solamente para bajas concentraciones.

La expresión obtenida determina el trabajo buscado: la magnitud $|\delta\Phi|$ es el trabajo máximo que se puede efectuar a expensas de la disolución de δn moléculas; esta misma cantidad es el trabajo mínimo que es necesario gastar para separar δn moléculas de soluto de una disolución de concentración c .

Ahora no presenta ya dificultad calcular la absorción de calor δQ_p que acompaña al proceso de disolución a presión constante (si $\delta Q_p < 0$, ello significa que se desprende calor). La cantidad de calor que se absorbe en un proceso que tiene lugar a presión constante es igual a la variación de la entalpía (§ 14). Dado que, por otra parte,

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

tenemos *:

$$\delta Q_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T} \right)_P . \quad (92.4)$$

Substituyendo en esta fórmula la expresión (92.2), hallamos la cantidad de calor buscada:

$$\delta Q_P = T^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T} . \quad (92.5)$$

De esta manera, el efecto térmico debido a la disolución está ligado con la dependencia de la solubilidad con relación a la temperatura. Vemos que δQ_p es simplemente proporcional a δn ; por ello, esta fórmula es aplicable también a la disolución de una cantidad cualquiera finita de substancia (con tal que, por supuesto, la disolución

* La fórmula análoga para la cantidad de calor asociada a un proceso que ocurre a volumen constante es:

$$\delta Q_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T} \right)_V \quad (92.4 a)$$

siga siendo diluida). La cantidad de calor que se absorbe en la disolución de n moléculas es igual a

$$Q_P = T^2 n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (92.6)$$

Determinemos también la variación del volumen en la disolución, es decir, la diferencia entre el volumen de la disolución y la suma de los volúmenes del soluto puro y del disolvente en el que se disuelve. Calculemos esta variación δV para la disolución de δn moléculas. El volumen es la derivada del potencial termodinámico respecto de la presión. Por lo tanto, la variación del volumen es igual a la derivada respecto de la presión de la variación del potencial termodinámico en el proceso dado, es decir,

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi. \quad (92.7)$$

Substituyendo $\delta \Phi$ por (92.2), encontraremos:

$$\delta V = -T \delta n \frac{\partial}{\partial P} \log c_0. \quad (92.8)$$

Para terminar, observemos que la fórmula (92.6) está de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Supongamos, por ejemplo, que Q_p es negativo, es decir, que en la disolución se cede calor. Consideremos la disolución saturada; si la enfriamos, según el principio de Le Chatelier la solubilidad debe crecer, de tal manera que prosiga la disolución. Con esto se desprende calor, es decir, todo ocurre como si el sistema se opusiera a que se le separe de su equilibrio por enfriamiento. Lo mismo se sigue también de (92.6), ya que en el presente caso $\partial c_0 / \partial T$ es negativa. Consideraciones análogas prueban que también las fórmulas (92.8) están de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

PROBLEMAS

1. Hallar el trabajo máximo que se puede realizar mediante la formación de una disolución saturada.

Solución. Antes de la disolución, el potencial termodinámico del disolvente puro era $N\mu_0$, y la del soluto puro $n\mu'_0$. El potencial de todo el sistema era $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu'_0$. Después de la disolución, el potencial termodinámico es $\Phi_2 = N\mu_0 + nT \ln(n/eN) + n\psi$. El trabajo máximo

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu'_0 - \psi) = nT \ln \frac{ec_0}{c}$$

(esta cantidad se puede obtener también integrando la expresión (92.2)). Si se forma la solución saturada, es decir, $c = c_0$ y $n = Nc = Nc_0$, se tendrá

$$R_{\max} = nT = Nc_0 T.$$

2. Hallar el trabajo mínimo que es necesario realizar para, separando de una disolución de concentración c_1 una parte del disolvente, llevar la concentración al valor c_2 .

Solución. Antes de la separación, el potencial termodinámico de la solución era

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1 T \ln(c_1/e) + Nc_1 \psi$$

(el número de moléculas de substancia disuelta era Nc_1 ; N es el número inicial de moléculas de disolvente). Para aumentar la concentración de la disolución hasta el valor c_2 , hay que separar de ella $N(1 - (c_1/c_2))$ moléculas de disolvente. La suma de los potenciales termodinámicos de la disolución que queda y del disolvente separado da $\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1 T \ln(c_2/e) + Nc_1 \psi$. El trabajo mínimo es

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1 T \ln(c_2/c_1).$$

§ 93. Influencia mutua de los solutos

Consideremos una disolución diluida de dos substancias distintas en el mismo disolvente. Si cada una de estas substancias se disolviera por separado, sus solubilidades (concentraciones de sus disoluciones saturadas) serían c_{01} y c_{02} *; sean $c'_{01} = c_{01} + \delta c_{01}$ y $c'_{02} = c_{02} + \delta c_{02}$ las solubilidades de estas substancias en presencia una de otra. Determinemos la relación entre δc_{01} y δc_{02} .

Para resolver esta cuestión hay que tener en cuenta también, evidentemente, los términos que en el potencial termodinámico contienen a la vez las concentraciones de ambas substancias disueltas. Los términos de este tipo se encuentran entre los de segundo orden. Con una aproximación de segundo orden, el potencial termodinámico de la disolución de las dos substancias es, según (88.4), igual a

$$\begin{aligned} \Phi = & N\mu_0 + n_1 T \ln \frac{n_1}{eN} + n_2 T \ln \frac{n_2}{eN} + n_1 \psi_1 + n_2 \psi_2 + \\ & + \frac{n_1^2}{N} \frac{\beta_{11}}{2} + \frac{n_2^2}{N} \frac{\beta_{22}}{2} + \frac{n_1 n_2}{N} \beta_{12}. \end{aligned}$$

Los potenciales químicos de los dos solutos en la disolución son:

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1 &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ \mu'_2 &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = T \ln c_2 + \psi_2 + c_1 \beta_{12} + c_2 \beta_{22}. \end{aligned} \right\} \quad (93.1)$$

($c_1 = n_1/N$, $c_2 = n_2/N$). Sean μ'_{01} y μ'_{02} los potenciales químicos de los solutos puros. Las solubilidades c_{01} y c_{02} se determinan a partir de la condición de equilibrio de

* Se supone, evidentemente, que la solución saturada es con todo tan diluida que son aplicables todas nuestras fórmulas.

cada una de las substancias puras con la misma substancia en disolución, es decir,

$$\begin{aligned}\mu_{01}' &= T \ln c_{01} + \psi_1 + c_1 \beta_{11}, \\ \mu_{02}' &= T \ln c_{02} + \psi_2 + c_2 \beta_{22}.\end{aligned}\quad (93.2)$$

En cambio, las solubilidades c'_{01} y c'_{02} se determinan a partir de las condiciones de equilibrio:

$$\begin{aligned}\mu_{01}' &= T \ln c_{01}' + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ \mu_{02}' &= T \ln c_{02}' + \psi_2 + c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12}.\end{aligned}\quad (93.3)$$

Restando miembro a miembro (93.2) de (93.3) y teniendo en cuenta que las variaciones de solubilidad son pequeñas ($\delta c_{01} \ll c_{01}$, $\delta c_{02} \ll c_{02}$), encontramos aproximadamente:

$$T \frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02} \beta_{12}, \quad T \frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01} \beta_{12},$$

ya que $\ln c'_0 - \ln c_0 \approx \delta c_0/c_0$. De aquí se deduce:

$$\delta c_{01} = \delta c_{02} \quad (93.4)$$

de decir, las variaciones de solubilidad de ambos solutos son iguales entre sí.

De manera análoga se puede determinar la variación de la presión de los vapores saturados de dos substancias disueltas en presencia una de otra. Sean P_1 y P_2 las presiones de vapor saturado de las dos substancias sobre sus respectivas disoluciones con concentraciones c_1 y c_2 ; sean $P'_1 = P_1 + \delta P_1$, $P'_2 = P_2 + \delta P_2$ las presiones de vapor de estas mismas dos substancias sobre la disolución de ambas juntas (con las mismas concentraciones). Los potenciales químicos de las dos substancias en el vapor son iguales a $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ y $T \ln P_2 + \chi_2(T)$. Por lo tanto, las presiones P_1 y P_2 se determinan a partir de las relaciones

$$\begin{aligned}T \ln P_1 + \chi_1(T) &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11}, \\ T \ln P_2 + \chi_2(T) &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22},\end{aligned}\quad (93.5)$$

y P'_1 y P'_2 se deducen de las relaciones

$$\begin{aligned}T \ln P'_1 + \chi_1 &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ T \ln P'_2 + \chi_2 &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12},\end{aligned}\quad (93.6)$$

Restando (93.5) de (93.6) y suponiendo pequeñas las variaciones δP_1 y δP_2 , encontraremos:

$$T \frac{\delta P_1}{P_1} = c_2 \beta_{12}, \quad T \frac{\delta P_2}{P_2} = c_1 \beta_{12},$$

de donde

$$\frac{\delta P_1}{\delta P_2} = \frac{P_1 c_2}{P_2 c_1} \quad (93.7)$$

Así, pues, las variaciones relativas de las presiones de vapor saturado $\delta P_1/P_1$ y $\delta P_2/P_2$ son inversamente proporcionales a las correspondientes concentraciones c_1 y c_2 .

§ 94. Disoluciones de electrólitos fuertes

El método de desarrollo de las magnitudes termodinámicas en potencias de la concentración utilizado en los párrafos que preceden, es completamente inaplicable en el importante caso de las disoluciones de *electrólitos fuertes*, es decir, de sustancias que, al disolverse, se disocian en iones casi por completo. La lenta disminución de las fuerzas coulombianas de interacción entre iones al aumentar la distancia, conduce a que aparezcan términos proporcionales a potencias de la concentración menores que la segunda (de hecho, de grado 3/2).

Es fácil ver que el problema de determinar las magnitudes termodinámicas de una solución diluida de un electrólito fuerte se reduce al problema estudiado en el § 75 acerca de un gas totalmente ionizado. Es posible convencerse de que así es partiendo de la fórmula estadística fundamental para la energía libre (31-5). Efectuaremos la integración de la integral estadística en dos etapas. Integraremos primero respecto de las coordenadas y los impulsos de las moléculas del disolvente. Entonces, la integral estadística toma la forma

$$\int e^{-F(p,q)/T} d\Gamma$$

donde la integración se extiende ahora solamente al espacio de las fases de las partículas del electrólito y $F(p, q)$ es la energía libre del disolvente con los iones « introducidos » en él, cuyas coordenadas e impulsos representan el papel de parámetros. Como es sabido por electrodinámica, la energía libre de un sistema de cargas en un medio (para un volumen y una temperatura dadas de este último) se obtiene a partir de la energía de las cargas en el espacio vacío dividiendo los productos de cada dos cargas por la constante dieléctrica del medio ϵ *. Por ello, esta etapa del cálculo de la energía libre de la disolución coincide con los cálculos realizados en el § 75.

* Esta afirmación supone que las distancias entre iones son grandes comparadas con las dimensiones moleculares. Pero, por lo visto en el § 75, sabemos que, en la aproximación considerada, la contribución principal a las magnitudes termodinámicas procede precisamente de tales distancias.

De esta manera, la contribución buscada del electrólito fuerte a la energía libre de la disolución viene dada, según (75.12), por la expresión

$$-\frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{TV} \right)^{1/2} (\sum_a n_a z_a^2)^{3/2}$$

donde la suma se extiende a toda clase de iones en la disolución; de acuerdo con las notaciones adoptadas en este capítulo, designaremos por n_a el número total de iones de especie a (en todo el volumen de la disolución). Esta misma expresión determina la contribución al potencial termodinámico, considerado para una temperatura y una presión dadas. Introduciendo el volumen molecular de disolvente $v(P, T)$ mediante $V \cong Nv$, escribiremos el potencial termodinámico de la disolución en la forma

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a n_a T \ln \frac{n_a}{eN} + \sum_a n_a \psi_a - \frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT} \right)^{3/2} \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \right)^{3/2} \quad (94.1)$$

Las reglas ordinarias permiten hallar, a partir de aquí, cualquier propiedad termodinámica de la disolución de un electrólito.

Así, para calcular la presión osmótica escribiremos el potencial químico del disolvente:

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N} \sum_a n_a + \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT} \right)^{1/2} \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \right)^{3/2}. \quad (94.2)$$

De manera análoga a como se hizo en el § 89, se sigue de aquí la presión osmótica (en la frontera con el disolvente puro):

$$\Delta P = \frac{T}{V} \sum_a n_a - \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{T} \right)^{1/2} \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{V} \right)^{3/2}. \quad (94.3)$$

La entalpía de la disolución es

$$\begin{aligned} W &= -T^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P \\ &= Nw_0 - T^2 \sum_a n_a \frac{\partial \psi_a}{\partial T} + \frac{2e^3}{3} \left(\frac{\pi}{N} \right)^{1/2} (\sum_a n_a z_a^2)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} \right). \end{aligned} \quad (94.4)$$

A partir de esta fórmula puede hallarse el llamado *calor de disolución* Q , que se des-

prende al diluir la disolución (manteniendo constantes P y T) añadiendo una gran cantidad de disolvente (de modo que la concentración tiende a cero). Esta cantidad de calor viene dada por la variación de la entalpía en el proceso en cuestión. Los términos lineales respecto del número de partículas desaparecen, evidentemente, al efectuar la diferencia correspondiente y, según (94.4), encontramos:

$$Q = \frac{2\epsilon^3 \pi^{1/2}}{3} N \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} \right). \quad (94.5)$$

La única condición de aplicabilidad de las fórmulas obtenidas es la de que la concentración sea suficientemente pequeña. En efecto, el hecho de que el electrólito sea fuerte significa que la energía de atracción entre iones de especie distinta es siempre menor que T . De aquí se sigue que la energía de interacción será en cualquier caso pequeña comparada con T a distancias que sean grandes frente a las moleculares. Por su parte, la condición de que la disolución sea diluida ($n \ll N$) significa precisamente que la distancia media entre iones es grande comparada con las dimensiones moleculares. Por lo tanto, de esta condición se sigue automáticamente que se cumple la condición para que la interacción sea débil, condición expresada por la desigualdad

$$\frac{n}{V} \ll (\epsilon T / z^2 e^2)^3$$

[cf. (75.2)] y que se encuentra en la base de las aproximaciones adoptadas en el § 75.

PROBLEMA

Hallar la variación de la solubilidad de un electrólito fuerte (que se supone pequeña) al añadir a la disolución una determinada cantidad de otro electrólito (siendo todos los iones de éste distintos de los iones del electrólito principal).

Solución. La solubilidad (es decir, la concentración de la disolución saturada) de un electrólito fuerte se determina por la ecuación

$$\begin{aligned} \mu_{\text{sol}}(P, T) &= \sum_a \nu_a \mu_a = T \sum_a \nu_a \ln(n_a/N) + \sum_a \nu_a \psi_a - \\ &- \frac{\epsilon^3}{N \epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{v T} \right)^{1/2} (\sum_a \nu_a z_a^2) (\sum_b n_b z_b^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Aquí μ_{sol} es el potencial químico del electrólito sólido puro y ν_a el número de iones de especie a en una molécula del mismo. Al añadir a la disolución iones extraños, los potenciales químicos de los iones propios varían debido a la variación de la suma $\sum_b n_b z_b^2$, en la que se deben incluir todos los iones presentes en la disolución. Determinando la solubilidad c_0 mediante $n_a/N = \nu_a c_0$, encontramos su cambio variando la expresión (1) para valores P y T dados:

$$\delta c_0 = \frac{\pi^{1/2} \epsilon^3 \delta (\sum_b n_b z_b^2)}{2 \epsilon^{3/2} v^{1/2} T^{3/2} N^2 \sum_a \nu_a}.$$

La suma a la que afecta el signo de variación incluye solamente los iones de las especies añadidas. Obsérvese que, en las condiciones consideradas, la solubilidad aumenta.

§ 95. Mezcla de gases perfectos

El carácter aditivo de las magnitudes termodinámicas (tales como la energía, la entropía, etc.) se conserva tan sólo en tanto que es posible prescindir de la interacción de las partes individuales del cuerpo. Por ello, para una mezcla de varias substancias — por ejemplo, la mezcla de diferentes líquidos — las magnitudes termodinámicas no serán iguales a la suma de las magnitudes termodinámicas de las componentes individuales de la mezcla.

Constituye excepción la mezcla de gases perfectos, ya que, por definición, cabe prescindir de la interacción entre sus moléculas. La entropía, por ejemplo, de una tal mezcla es igual a la suma de las entropías de los gases que intervienen en su composición, como si no existieran los demás gases y cada uno de ellos tuviera un volumen igual al volumen de toda la mezcla y, por consiguiente, una presión igual a la presión parcial en la misma del gas considerado. La presión parcial del i -ésimo gas P_i se expresa en función de la presión P de toda la mezcla de la siguiente manera:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P \quad (95.1)$$

donde N es el número total de moléculas en la mezcla, y N_i , el número de moléculas del i -ésimo gas. Por consiguiente, según (42.7), la entropía de la mezcla de dos gases es igual a

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T), \quad (95.2)$$

o, según (42.8),

$$\begin{aligned} S &= -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) \\ &= -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - \\ &\quad - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T). \end{aligned} \quad (95.3)$$

La energía libre de una mezcla es igual, según (42.4), a

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \quad (95.4)$$

Análogamente, para el potencial Φ encontramos, mediante (42.6):

$$\begin{aligned}\Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) \\ &= N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + \\ &\quad + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.\end{aligned}\tag{95.5}$$

De esta expresión resulta claramente que los potenciales químicos de los dos gases en la mezcla son iguales a

$$\begin{aligned}\mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N},\end{aligned}\tag{95.6}$$

es decir, cada uno de ellos tiene la misma forma que tendría el potencial químico de un gas puro a la presión P_1 o P_2 .

Obsérvese que la energía libre de la mezcla de gases (95.4) tiene la forma

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T)$$

donde F_1 , F_2 son las energías libres del primer y segundo gas, como funciones del número de partículas, del volumen y de la temperatura; en cambio, para el potencial termodinámico no vale la igualdad análoga — el potencial Φ de la mezcla es de la forma

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Supongamos que tenemos dos gases diferentes, con números de partículas N_1 y N_2 , que se encuentran en vasijas de volúmenes V_1 y V_2 a iguales temperaturas e iguales presiones. Se conectan luego ambas vasijas y los gases se mezclan, con lo que el volumen de la mezcla pasa a ser igual a $V_1 + V_2$ y la presión y el volumen se mantienen, evidentemente, invariables. La entropía, sin embargo, cambia en este proceso; en efecto, antes de la mezcla, la entropía de los gases, igual a la suma de sus entropías, era:

$$S_0 = N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

Después de la mezcla, la entropía, según (95.2), es

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1} (V_1 + V_2) + N_2 \ln \frac{e}{N_2} (V_1 + V_2) - N_1 f_1' - N_2 f_2'.$$

La variación de entropía es igual a

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

o bien, dado que, a igual presión y temperatura, el volumen es proporcional al número de partículas:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \quad (95.7)$$

Esta magnitud es positiva, es decir, la entropía aumenta al efectuar la mezcla, como debía ser teniendo en cuenta la evidente irreversibilidad del proceso. La magnitud ΔS se llama *entropía de mezcla*.

Si ambos gases fueren iguales, después de unir las vasijas la entropía sería:

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f'$$

y dado que $(V_1 + V_2)/(N_1 + N_2) = V_1/N_1 = V_2/N_2$ (en virtud de la igualdad de las presiones y temperaturas), la variación de entropía sería igual a cero.

De esta manera, la variación de entropía como consecuencia de la mezcla se debe precisamente a que son distintas las moléculas de los gases que se mezclan. Esto corresponde al hecho de que es necesario gastar un cierto trabajo para separar las moléculas de un gas de las moléculas del otro.

§ 96. Mezcla de isótopos

Un caso singular de « soluciones » lo constituyen las mezclas de diferentes isótopos (en cualquier estado de agregación). Para simplificar y para concretar, nos referiremos en lo que sigue a la mezcla de dos isótopos de un mismo elemento, aunque los resultados valen también para la mezcla de un número cualquiera de isótopos, al igual que para substancias complejas (compuestos químicos) cuyas diferentes moléculas contienen isótopos diferentes.

En la mecánica clásica, la diferencia entre partículas de isótopos se reduce a que sus masas son diferentes; las leyes de interacción de los átomos de isótopos son, en cambio, exactamente las mismas. Esta circunstancia permite expresar de manera muy sencilla las magnitudes termodinámicas de la mezcla en función de las magnitudes termodinámicas de los isótopos puros. En el cálculo de la integral estadística

de la mezcla, la diferencia se reduce esencialmente a que hay que dividir el elemento de volumen del espacio de las fases, no por $N!$, como para una substancia pura, sino por el producto $N_1! N_2!$ de las factoriales de los números de partículas de ambas componentes de la mezcla. Esto conduce a que en la energía libre aparezcan términos adicionales

$$N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}$$

(donde $N = N_1 + N_2$), que corresponden « a la entropía de mezcla » de la que se habló en el § 95 para el caso de una mezcla de gases.

Los mismos términos aparecen también en el potencial termodinámico de la mezcla, que se puede escribir en la forma

$$\Phi = N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N} + N_1 \mu_{01} + N_2 \mu_{02}. \quad (96.1)$$

Aquí μ_{01}, μ_{02} son los potenciales químicos de cada uno de los isótopos puros; estos potenciales difieren uno de otro tan sólo en una constante multiplicada por la temperatura:

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -\frac{3}{2} T \ln \frac{m_1}{m_2}, \quad (96.2)$$

donde m_1, m_2 son las masas de los átomos de los dos isótopos (esta diferencia resulta al integrar respecto de los impulsos de los átomos en la integral estadística; en el caso de los gases, (96.2) es simplemente la diferencia de las constantes químicas multiplicada por T).

La diferencia (96.2) es la misma para todas las fases de una substancia dada. Por ello, la ecuación de equilibrio de las fases (la condición de que sean iguales los potenciales químicos de las mismas) resulta ser igual para los diferentes isótopos. En particular, cabe afirmar que, en la aproximación clásica, las tensiones de vapor saturado de diferentes isótopos puros son iguales.

La cosa resulta tan simple tan sólo en tanto la substancia se pueda describir mediante la estadística clásica. En la teoría cuántica, en cambio, la diferencia entre isótopos pasa a ser mucho más profunda debido a la diferencia de los niveles de vibración y de rotación de las moléculas, a la diferencia de los spins nucleares, etcétera.

Sin embargo, es importante que incluso cuando se tiene en cuenta los primeros términos correctivos en las magnitudes termodinámicas (términos del orden de \hbar^2 ; véase § 33), el potencial termodinámico de la mezcla se puede escribir en la forma (96.1). En efecto, estos términos son sumas en las que cada uno de los sumandos contiene la masa de solamente uno de los átomos [véase fórmula (33.15) para la

energía libre]. Como consecuencia, estos sumandos se pueden agrupar de manera que queden incluidos en los potenciales químicos μ_{01} y μ_{02} , con lo que la fórmula (96.1) [pero no, por supuesto, (96.2)] conserva su validez.

Conviene llamar la atención sobre el hecho de que el potencial termodinámico (96.1) posee formalmente la misma estructura que para la mezcla de dos gases arbitrarios (§ 95). Las mezclas que poseen esta propiedad se llaman mezclas perfectas. Así, pues, las mezclas de isótopos son perfectas hasta términos del orden de \hbar^2 inclusive. En este sentido, las mezclas de isótopos constituyen un caso excepcional, ya que las mezclas condensadas de substancias distintas (no de isótopos) únicamente pueden ser perfectas en una muy grosera aproximación.

Dentro de los límites de aplicabilidad de la fórmula (96.1), es posible llegar a determinadas conclusiones acerca de la tensión de vapor de dos isótopos sobre su mezcla condensada. Los potenciales químicos de las dos componentes de esta mezcla son iguales a

$$\mu_1 = T \ln c_1 + \mu_{01}$$

$$\mu_2 = T \ln c_2 + \mu_{02}$$

(donde $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ son las concentraciones de los isótopos). Igualándolos a los potenciales químicos en la fase gaseosa [que tienen la forma $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ y $T \ln P_2 + \chi_2(T)$], encontramos para las tensiones parciales de vapor:

$$P_1 = P_{01}c_1, \quad P_2 = P_{02}c_2 \quad (96.3)$$

donde P_{01} y P_{02} designan las tensiones de vapor de cada uno de los isótopos puros (a la temperatura dada). De esta manera, las tensiones parciales de vapor de ambos isótopos son proporcionales a sus concentraciones en la mezcla condensada.

En lo que concierne a las tensiones de vapor saturado de los isótopos puros, en la aproximación clásica es $P_{01} = P_{02}$, conforme ya se indicó. En cambio, si se tienen en cuenta los efectos cuánticos, aparece una diferencia entre ellas. Esta diferencia no se puede calcular de manera general para substancias cualesquiera. Un cálculo de este tipo se puede efectuar solamente para elementos monoatómicos (gases nobles) con una precisión del orden de \hbar^2 (K. HERZBERG, E. TELLER, 1938).

La corrección al potencial termodinámico de una fase líquida se determina por la fórmula (33.15) *; refiriéndolo a un átomo, encontramos el potencial químico

$$\mu = \mu_{01} + \frac{\hbar^2}{24mT} \overline{F^2},$$

donde

$$\overline{F^2} = \left(\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2} + \left(\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2} + \left(\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2} \right) \right)$$

* De nuevo nos valemos del hecho de que pequeños incrementos en los diferentes potenciales termodinámicos son iguales entre sí, si se expresan en función de las correspondientes variables (§ 15).

es el cuadrado medio de la fuerza que actúa sobre un átomo en el líquido debida a los restantes átomos. El potencial químico del gas, en cambio, se mantiene igual a su expresión clásica, ya que se puede prescindir de la interacción de las partículas (de los átomos) del mismo. Igualando los potenciales químicos del líquido y del gas, encontramos la corrección al valor clásico de la tensión de vapor, y la diferencia que aquí nos interesa entre las tensiones de vapor de dos isótopos resulta igual a

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 F^2}{24 T^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \quad (96.4)$$

donde P_0 es el valor clásico común de P_{01} y P_{02} . Vemos así que el signo de esta diferencia viene determinado por la diferencia de los valores recíprocos de las masas de los átomos de isótopos, siendo la tensión de vapor del isótopo ligero mayor que la del pesado.

§ 97. Tensión de vapor sobre una disolución concentrada

Consideremos ahora el equilibrio de una solución con su vapor, vapor que, en general, está constituido, también, por ambas substancias. La disolución puede ser tanto diluida como concentrada, es decir, las cantidades de ambas substancias en ella pueden ser arbitrarias. Recordemos que los resultados obtenidos en el § 90 se referían solamente a disoluciones diluidas.

Dado que la disolución y el vapor se encuentran en equilibrio mutuo, los potenciales químicos μ_1 y μ_2 de las dos componentes en la disolución y en el vapor son iguales entre sí. Si se designan los números de partículas de dichas substancias en la disolución por N_1^d y N_2^d , podemos escribir para esta última la expresión (24.14) en la forma

$$d\Omega = -N_1^d d\mu_1 - N_2^d d\mu_2 - S^d dT - P dV^d. \quad (97.1)$$

Aquí S^d y V^d son la entropía y el volumen de la disolución; la temperatura T y la presión P son iguales para la disolución y para el vapor.

Supondremos que el vapor que se encuentra encima de la disolución está tan enrarecido que se puede considerar como un gas perfecto; su presión es pequeña. Apoyándonos en esto, prescindimos en (97.1) de los términos que son proporcionales a P , es decir, $P dV$ y $d\Omega$. Consideraremos primero todas las derivadas a temperatura constante. Obtenemos entonces, a partir de (97.1):

$$N_1^d d\mu_1 + N_2^d d\mu_2 = 0. \quad (97.2)$$

Por otra parte, para la fase gaseosa

$$\mu_1^g = T \ln P_1 + \chi_1(T)$$

$$\mu_2^g = T \ln P_2 + \chi_2(T)$$

Aquí P_1 y P_2 son las presiones parciales de las dos componentes del vapor. Derivando estas expresiones (para $T = \text{const}$), encontraremos:

$$d\mu_1^g = T d(\ln P_1), \quad d\mu_2^g = T d(\ln P_2).$$

Substituyendo este resultado en (97.2) se obtiene:

$$N_1^d d(\ln P_1) + N_2^d d(\ln P_2) = 0. \quad (97.3)$$

Introduzcamos la concentración ξ de la disolución como razón del número de partículas de la primera componente al número total de partículas:

$$\xi = \frac{N_1^l}{N_1^d + N_2^d}$$

y, análogamente, la concentración x del vapor. Las presiones parciales P_1 y P_2 son iguales a los productos de la presión total P del vapor por las concentraciones de las correspondientes componentes, es decir, $P_1 = xP$, $P_2 = (1 - x)P$. Substituyendo todo esto en (97.3) y dividiendo esta ecuación por el número total $N = N_1^l + N_2^d$ de partículas en la disolución, se encuentra:

$$\xi d(\ln Px) + (1 - \xi) d \ln P(1 - x) = 0,$$

de donde

$$d \ln P, = \frac{x - \xi}{x(1 - x)} dx$$

o bien

$$\xi = x - x(1 - x) \frac{\partial \ln P}{\partial x}. \quad (97.4)$$

Esta ecuación liga las concentraciones de la disolución y del vapor con la dependencia de la tensión de vapor respecto de su concentración.

Se puede obtener aun otra relación general considerando cómo dependen estas magnitudes de la temperatura. Escribamos la condición de equilibrio de los potenciales químicos en el vapor y en la disolución para una de las componentes, digamos

la primera:

$$\mu_1^g = \frac{\partial \Phi^d}{\partial N_1^d}.$$

Dividiendo ambos miembros de la igualdad por T y recordando que la derivada respecto del número de partículas se toma a temperatura constante, escribiremos:

$$\frac{\mu_1^g}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^d} \frac{\Phi^d}{T}.$$

Calculemos ahora la derivada total de ambos miembros de la igualdad respecto de la temperatura. Al hacerlo, se puede considerar, con suficiente aproximación, que el potencial termodinámico de la fase condensada (de la disolución) no depende de la presión. Observando también que la derivada parcial respecto de la temperatura es

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi^d}{T} = -\frac{1}{T^2} \left(\Phi^d - T \frac{\partial \Phi^d}{\partial T} \right) = -\frac{W^d}{T^2},$$

obtendremos la relación siguiente:

$$T^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = w_1^g - \frac{\partial W^d}{\partial N_1^d}. \quad (97.5)$$

w_1^g es aquí la entalpía molecular del gas de la primera substancia; la derivada $\partial W^d / \partial N_1^d$ determina, en cambio, la variación de la entalpía de la disolución cuando se le añade una molécula de dicha substancia. La magnitud que aparece en el segundo miembro de la igualdad (97.5) representa, por consiguiente, el calor que se absorbe en el paso de una partícula de la primera substancia de la disolución al vapor.

Para la primera substancia pura, la relación (97.5) se transforma en la ecuación ordinaria de Clapeyron-Clausius,

$$T^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^g - w_1^l$$

donde P_{10} es la tensión de vapor de la primera substancia pura y w_1^l su entalpía molecular en el estado líquido. Restando miembro a miembro esta igualdad de la ecuación (97.5), obtenemos finalmente la siguiente relación:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \quad (97.6)$$

donde por $q_1 = \partial W^d / \partial N_1^d - w_1^l$ se designa el « calor de dilución » molecular, es decir, la cantidad de calor que se absorbe cuando una partícula de la primera substancia líquida pasa a la disolución. Por supuesto, la misma relación se puede escribir también para la segunda substancia.

§ 98. Desigualdades termodinámicas en las disoluciones

En el § 21 se demostró que un cuerpo puede existir solamente en aquellos estados en los que se cumplen determinadas condiciones — las llamadas *desigualdades termodinámicas*. Estas condiciones, sin embargo, las dedujimos para cuerpos constituidos por partículas idénticas. Realicemos ahora un estudio análogo para las disoluciones, limitándonos al caso de una mezcla de únicamente dos substancias.

Como condición de equilibrio, en el § 21 utilizamos, no el que sea máxima la entropía del cuerpo aislado en conjunto, sino la condición equivalente que exige que sea positivo el trabajo mínimo necesario para separar una parte pequeña cualquiera del cuerpo, llevándola del estado de equilibrio a otro estado próximo arbitrario.

De manera análoga procederemos también ahora. Separemos de la disolución una pequeña parte; sean N y n el número de partículas del disolvente y del soluto en dicha parte. En el estado de equilibrio, la temperatura, la presión y la concentración en ella son iguales a los valores de estas mismas magnitudes para el resto de la disolución (que representa el papel de « medio exterior »). Determinemos el trabajo mínimo que es necesario efectuar para que la parte que hemos separado, que contiene un determinado número N de partículas de disolvente, adquiera la temperatura, la presión y el número de partículas de substancia disuelta que difieren en cantidades pequeñas (pero finitas) δT , δP y δn de sus valores de equilibrio.

El trabajo mínimo se realizará cuando el proceso tiene lugar de manera reversible. El trabajo que efectúa la fuente exterior es igual entonces a la variación de la energía del sistema, es decir,

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(las cantidades sin índice se refieren a la pequeña porción dada, y el índice cero, al resto del sistema). Substituyamos δE_0 por su expresión en función de las variaciones de las variables independientes:

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu'_0 \delta n_0,$$

donde μ'_0 es el potencial químico de la substancia disuelta en el medio; el número de partículas de disolvente en el proceso considerado no varía, y, por lo tanto, no es

necesario escribir el término análogo para el disolvente *. De la reversibilidad del proceso se sigue que $\delta S_0 = -\delta S$, y por la conservación del volumen total y de la cantidad de substancia disuelta para toda la disolución tenemos: $\delta V = -\delta V_0$, $\delta n = -\delta n_0$. Substituyendo estos valores, encontramos finalmente la expresión para el trabajo mínimo buscado:

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n. \quad (98.1)$$

De esta manera, podemos exigir, como condición de equilibrio, que para una parte cualquiera pequeña de la disolución se cumpla la desigualdad

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n > 0 \quad (98.2)$$

En lo que sigue, al igual que en el § 21, prescindiremos del índice cero en las expresiones que aparecen como coeficientes de las desviaciones de las magnitudes con relación a sus valores de equilibrio; supondremos constantemente que los valores de estas expresiones corresponden al estado de equilibrio.

Desarrollaremos δE en serie de potencias de δV , δS y δn (considerando E como función de V , S y n). Con una aproximación de segundo orden, se tiene

$$\begin{aligned} \delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{\partial E}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n \right]. \end{aligned}$$

Pero

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu'.$$

Por consiguiente, al substituir en (98.2) se reducirán entre sí los términos de primer orden y obtendremos

$$\begin{aligned} 2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \\ + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n > 0 \quad (98.3) \end{aligned}$$

* La diferencial de la energía del medio (con N constante) es

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 + \mu_0' dn_0.$$

Dado que las magnitudes T_0 , P_0 , μ_0' se pueden considerar constantes, la integración de esta identidad dará la misma relación entre las variaciones finitas de las magnitudes E_0 , S_0 , V_0 , n_0 .

¡No se confunda μ_0' con el potencial químico de la substancia disuelta pura!

Por la teoría de las formas cuadráticas se sabe que para que una forma en tres variables (en el presente caso δS , δV , δn) sea siempre positiva sus coeficientes deben satisfacer tres condiciones, que para la forma (98.3) se escriben

$$\left| \begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{array} \right| > 0,$$

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{array} \right| > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \quad (98.4)$$

Substituyendo aquí los valores de las derivadas de E respecto de V , S , n , estas condiciones se pueden escribir en la forma

$$\left| \begin{array}{ccc} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{array} \right| < 0, \quad \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{array} \right| < 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Cada una de las derivadas se toma manteniendo constantes las otras dos variables de entre las V , S , n . Estos determinantes son los jacobianos

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, n} > 0. \quad (98.5)$$

La segunda y la tercera de estas condiciones dan las desigualdades $(\partial P / \partial V)_{T, n} < 0$ y $C_V > 0$, que ya conocemos. En cuanto a la primera, se la puede transformar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} = \frac{\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(P, T, n)}}{\frac{\partial(V, S, n)}{\partial(P, T, n)}} = \frac{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)}\right)_n} < 0.$$

Dado que según la segunda de las condiciones (98.5) el denominador es aquí negativo, debe ser

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T} > 0. \quad (98.6)$$

Introduciendo en vez de n la concentración $c = n/N$, encontramos (dado que N es constante)

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T} > 0. \quad (98.7)$$

Así, pues, además de las desigualdades $(\partial P/\partial V)_{T,c} < 0$, $C_v > 0$, en las disoluciones debe cumplirse también la desigualdad (98.7).

Observemos que para las disoluciones diluidas es $\partial\mu'/\partial c = T/c$, de modo que la desigualdad (98.7) queda siempre satisfecha.

El caso en que

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T} = 0 \quad (98.8)$$

exige un estudio especial. Un estado de este tipo se llama *punto crítico de la disolución*; acerca de otros aspectos de este concepto, véase el párrafo siguiente.

La igualdad (98.8) corresponde a la anulación del primero de los determinantes en (98.4) (el determinante de tercer orden). En este caso, la forma cuadrática (98.3) puede anularse (para ciertos valores de δS , δV , δn) y para fijar en qué condiciones se cumple la desigualdad (98.2), es necesario estudiar los términos de su desarrollo de orden más elevado (cf. § 84).

La forma cuadrática (98.3) se puede también escribir idénticamente en la forma

$$\begin{aligned} 2\delta R_{\min} &= \delta S \delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} + \delta V \delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} + \delta n \delta \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S,V} \\ &= \delta S \delta T - \delta V \delta P + \delta n \delta \mu'. \end{aligned} \quad (98.9)$$

Para $(\partial\mu'/\partial n)_{P,T} = 0$ tenemos:

$$\delta\mu' = \frac{\partial\mu'}{\partial T} \delta T + \frac{\partial\mu'}{\partial P} \delta P;$$

por ello, si δT y δP son iguales a cero, también se anula $\delta\mu'$ y junto con ésta se anula también la expresión (98.9) *. Así, pues, cuando interesa el caso en que se anula la forma cuadrática, basta considerar las desviaciones del equilibrio que ocurren manteniendo constantes T y P .

Pero, para tales desviaciones, la desigualdad (98.2) se puede escribir en la forma

$$\delta\Phi - \mu' \delta n > 0.$$

Desarrollando $\delta\Phi$ en serie de potencias de δn para P y T constantes y recordando que $\partial\Phi/\partial n = \mu'$, encontramos:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \mu'}{\partial n} \delta n^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \mu'}{\partial n^2} \delta n^3 + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 \mu'}{\partial n^3} \delta n^4 + \dots > 0$$

(todas las derivadas se toman para P y T constantes). Si $\partial\mu'/\partial n = 0$, esta desigualdad puede cumplirse para todas las δn tan sólo si, a la vez, se anula el coeficiente de δn^3 y el coeficiente de δn^4 es positivo.

De esta manera, en el punto crítico, al mismo tiempo que se cumple la igualdad (98.8), debe ser

$$\left(\frac{\partial^2 \mu'}{\partial c^2} \right)_{P,T} = 0, \quad (98.10)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu'}{\partial c^3} \right)_{P,T} > 0. \quad (98.11)$$

Las dos igualdades (98.8) y (98.10) determinan una cierta línea (*línea crítica*) en el espacio de las coordenadas P , T , c .

Hay que subrayar, sin embargo, que las consideraciones expuestas acerca de un punto crítico en las disoluciones están sujetas a la misma salvedad que se hizo ya en el § 84 al tratar de la teoría de los puntos críticos de una substancia pura: aquéllas descansan sobre la hipótesis de que las magnitudes termodinámicas no presentan singularidades (como funciones de las variables c , V , T); teniendo en cuenta la falta de fundamento para esta hipótesis, no se sabe hasta qué punto son correctos los resultados obtenidos.

§ 99. Curvas de equilibrio

El estado de un cuerpo constituido por partículas idénticas se determina por los

* En cambio, es imposible la anulación de la segunda o tercera de las expresiones en (98.4), ya que, de anularse una de ellas, se violarían también las otras condiciones (cf. § 84).

valores de dos magnitudes, por ejemplo, de P y de T .

En cambio, para determinar el estado de un sistema con dos componentes (de una *mezcla binaria*) es necesario dar tres cantidades — por ejemplo, P , T y la concentración. En este párrafo y en los que siguen definimos la concentración de la mezcla como razón de la cantidad de una de las substancias de la mezcla a la cantidad total de ambas substancias; la designaremos por x (evidentemente, x puede tomar valores desde 0 hasta 1). El estado de una mezcla binaria se puede representar por un punto de un sistema tridimensional de coordenadas, sobre cuyos ejes se toman los valores de estas tres magnitudes (de manera análoga a como el estado de un sistema de partículas iguales lo representábamos por un punto en el plano P , T).

Un sistema de dos componentes puede estar constituido, según la regla de las fases, por no más de tres fases en contacto. El número de grados de libertad de un tal sistema es igual a 2 para dos fases, a 1 para tres fases y a 0 para cuatro. Por ello, los estados en los que se encuentran en equilibrio entre sí dos fases, se representan por puntos que forman una superficie en el sistema tridimensional de coordenadas; los estados con tres fases (puntos triples), por puntos de una línea (llamada *línea de puntos triples* o *línea de tres fases*), y los estados con cuatro fases, por puntos aislados.

Recordemos (§ 81) que en el caso de sistemas con una sola componente, los estados en los que se encuentran en equilibrio dos fases forman una línea en el diagrama P , T ; cada punto de esta línea determina la presión y la temperatura de ambas fases (que son las mismas en una y otra de acuerdo con las condiciones de equilibrio). En cambio, los puntos que se encuentran a un lado y a otro de la línea, representan estados homogéneos del cuerpo. Si sobre los ejes de coordenadas se toman la temperatura y el volumen, el equilibrio de las fases se representa, en cambio, por una línea tal que los puntos interiores a la misma representan estados en los que se produce la separación de dos fases, representadas por los puntos de intersección de la recta $T = \text{const}$ con la curva de equilibrio.

Un estado de cosas análogo se da para las mezclas. Si sobre los ejes de coordenadas se toman los valores de P , de T y del potencial químico de una de las componentes (es decir, cantidades que poseen el mismo valor en las fases en contacto), el equilibrio de dos fases se representa por una superficie cada uno de cuyos puntos determina P , T , μ para las dos fases que se encuentran en equilibrio. En el caso en que existen tres fases, los puntos que representan su equilibrio (puntos triples) se encontrarán sobre curvas que son la intersección de las superficies de equilibrio de cada dos de ellas.

Sin embargo, no conviene utilizar las variables P , T , μ y utilizaremos en lo que sigue como variables independientes las magnitudes P , T , x . En función de estas variables, el equilibrio de dos fases se representa por una superficie cuyos puntos de intersección con la recta $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ representan los estados de ambas fases en contacto para los valores dados de P y T (es decir, determinan sus concentraciones que, claro está, pueden ser distintas en ambas fases). Los puntos que se encuentran sobre esta recta y situados entre dos puntos de intersección, son estados

en los que el cuerpo homogéneo es inestable y en los que, por consiguiente, se produce la separación en dos fases (que se representan por los puntos de intersección). Dado que la superficie corresponde al equilibrio de dos fases entre sí, es evidente que su forma debe ser tal que el número de sus intersecciones con una recta cualquiera paralela al eje x sea par.

En lo que sigue utilizaremos de ordinario diagramas bidimensionales, llevando sobre los ejes de coordenadas o P y x o T y x ; estos sistemas de coordenadas permiten trazar las líneas de intersección de la superficie de equilibrio con los planos de temperatura constante o de presión constante. Estas líneas las llamaremos *curvas de equilibrio*.

Consideremos los puntos de una línea de equilibrio en los que las concentraciones en ambas fases pasan a ser iguales entre sí. Son entonces posibles dos casos: 1) en uno de estos puntos se igualan también las demás propiedades de ambas fases, es decir, las dos fases pasan a ser idénticas; 2) en uno de estos puntos subsisten dos fases distintas. En el primer caso, el punto se llama *crítico*, y, en el segundo, lo llamaremos *punto de iguales concentraciones*.

Cerca de un punto crítico la curva de equilibrio tiene la forma representada en la figura 21, o una forma análoga en la que el punto crítico K corresponde a un mínimo (en abcisas se toma x , y en ordenadas, P o T ; la curva es entonces la intersección de la superficie de equilibrio con los planos de temperatura constante o de presión constante, respectivamente). Los puntos que se encuentran dentro de esta curva (en la región rayada) representan el dominio de estados en los que tiene lugar la separación en dos fases; las concentraciones en estas fases se determinan por los puntos de intersección de la curva con la correspondiente recta horizontal. En el punto K las dos fases se confunden; que ellas representan aquí una y la misma fase es claro por el hecho de que entre los dos puntos que coinciden en K se puede realizar una transición continua siguiendo un camino cualquiera situado todo él fuera del dominio rayado, no produciéndose en ningún punto la separación en dos fases.

Como se ve en la figura 21, cerca del punto crítico existen estados en los que se encuentran en equilibrio mutuo las dos fases con concentraciones tan próximas cuanto se quiera, x y $x + \delta x$. Para tales fases la condición de equilibrio tiene la forma

$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T, x + \delta x)$$

donde μ es el potencial químico de una de las substancias de la mezcla. Se ve así (cf. § 83) que en el punto crítico debe cumplirse la condición

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{P, T} = 0 \quad (99.1)$$

Esta condición y la condición (98.8) son idénticas; por ello, ambas definiciones del punto crítico (aquí y en el § 98) son equivalentes. Obsérvese que en (99.1) μ

es el potencial químico de una cualquiera de las dos substancias que constituyen la mezcla. Sin embargo, las dos condiciones que se obtienen si en (99.1) se toma uno u otro de los potenciales químicos son de hecho equivalentes, como es fácil comprobar si se observa que cada uno de los potenciales químicos es la derivada de Φ respecto del correspondiente número de partículas y que Φ es una función homogénea de primer grado de ambos números de partículas.

Los puntos críticos, evidentemente, forman una cierta línea sobre la superficie de equilibrio (esto se hizo notar también en el § 98).

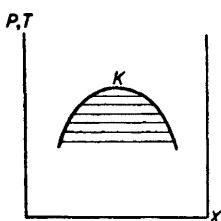


FIG. 21

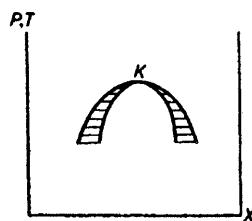


FIG. 22

Cerca de un punto de concentraciones iguales las curvas de equilibrio deben tener la forma representada en la figura 22 (o la forma análoga en la que el punto de concentraciones iguales K corresponde a un mínimo). Ambas curvas son tangentes en el punto del máximo (o del mínimo). La región entre ellas representa el dominio de separación en fases. En el punto K , las concentraciones de las dos fases, que se encuentran en equilibrio entre sí, pasan a ser iguales, aunque las fases continúan existiendo como fases diferentes. En efecto, para pasar de uno de los dos puntos que coinciden en K al otro es necesario atravesar el dominio de separación en dos fases. Como los puntos críticos, los puntos de iguales concentraciones se encuentran sobre una cierta curva de la superficie de equilibrio.

Consideremos ahora las propiedades de las curvas de equilibrio para pequeñas concentraciones (es decir, cuando la cantidad de una de las substancias en la mezcla es considerablemente menor que la de la otra; x es próxima a cero o a la unidad).

En el § 90 se demostró que, para pequeñas concentraciones (disoluciones diluidas), la diferencia entre las temperaturas de equilibrio de las fases de las disoluciones y de la substancia pura (para una misma presión) es proporcional a la diferencia de las concentraciones de ambas fases. Lo mismo vale para la diferencia de las presiones a una misma temperatura. Además, en el § 91 se demostró (de nuevo también para pequeñas concentraciones) que la razón de las concentraciones en una y otra fase depende solamente de P y T y, por consiguiente, en el dominio cerca de $x = 0$ esta razón se puede considerar como una cantidad constante.

De todo esto se sigue inmediatamente que, para pequeñas concentraciones, las curvas de equilibrio tienen la forma representada en la figura 23, es decir, consisten en dos rectas que se cortan sobre el eje de ordenadas (o la forma análoga, en la

que las rectas están dirigidas hacia arriba). La región entre ambas rectas es el dominio de separación en fases. Las regiones por encima y por debajo de ambas rectas son las regiones de una y de otra fase.

Al principio de este párrafo se indicó ya que un sistema con dos componentes puede estar constituido por tres fases en contacto. Cerca de un punto triple, las curvas de equilibrio tienen el aspecto representado en la figura 24. Las tres fases poseen, en el equilibrio, la misma presión y la misma temperatura. Por ello, los puntos A , B , C , que determinan sus concentraciones, se encuentran sobre una recta paralela al eje de abscisas. El punto A , que determina la concentración de la primera fase en el punto triple, es el punto de intersección de las curvas 12 y 13 de equilibrio de la primera fase con la segunda y de la primera con la tercera. Análogamente, los puntos B y C son las intersecciones de las curvas 12 y 23 de equilibrio de la primera fase con la segunda y de la segunda con la tercera (punto B) y de las curvas 23 y 13 de equilibrio de la segunda fase con la tercera y de la primera con la tercera (punto C). Los puntos A , B , C son, claro está, puntos de intersección del plano $P = \text{const}$ o $T = \text{const}$ con tres líneas sobre la superficie de equilibrio; de estas tres líneas, llamaremos *línea de puntos triples*, o *línea de tres fases*, la que corresponde al punto B . Las regiones I , II y III representan estados de las fases individuales: de la primera, de la segunda y de la tercera. La región entre las dos curvas 13 por debajo de la recta ABC es el dominio de separación en la primera y en la tercera fases, y las regiones entre las curvas 12 y las curvas 23 (sobre ABC) corresponden, respectivamente, a la separación en las fases primera y segunda y en la segunda y tercera. El dominio II debe, evidentemente, estar situado todo él por encima de ABC (o por completo debajo de ABC). En los puntos A , B y C las curvas 12 , 13 y 23 se cortan, en general, formando ciertos ángulos y no se transforman la una en la otra de manera continua. Las direcciones de las curvas 12 , 13 , 23 no deben ser necesariamente las que se representan en la figura 24, claro está. Lo esencial es solamente que las curvas 12 y 23 y las curvas 13 deben encontrarse a lados distintos de la recta ABC .

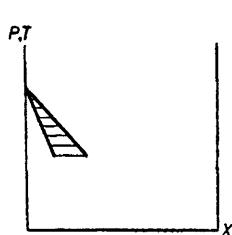


FIG. 23

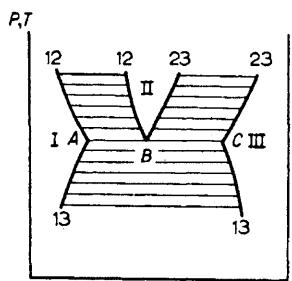


FIG. 24

Si se proyecta una cualquiera de las líneas especiales de la superficie de equilibrio que acabamos de considerar sobre el plano P , T , dicha proyección divide este plano en dos partes. En el caso de una línea crítica, sobre una de estas partes

se proyectan los puntos que corresponden a dos fases diferentes y los puntos que corresponden a la separación en estas dos fases. Sobre la otra parte del plano P, T , en cambio, se proyectan los puntos que representan estados homogéneos, en ninguno de los cuales tiene lugar la separación de dos fases. En la figura 25 se representa por una línea de puntos la proyección de la línea crítica sobre el plano P, T . Las letras a y b designan las dos fases. El símbolo $a-b$ significa que sobre esta parte del plano se proyectan los estados de las dos fases y los estados en que estas dos fases se encuentran en equilibrio entre sí. El símbolo ab representa la fase en la que se confunden las fases a y b por encima de los puntos críticos.

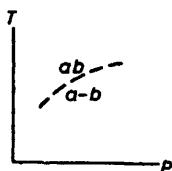


FIG. 25

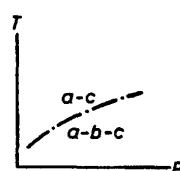


FIG. 26

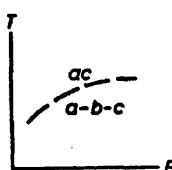


FIG. 27

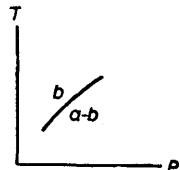


FIG. 28

Análogamente, la proyección de una línea de tres fases también divide el plano P, T en dos partes. La figura 26 muestra qué puntos se proyectan sobre ellas. El símbolo $a-b-c$ significa que aquí se proyectan los puntos que representan los estados de las fases a, b, c y los estados en los que tiene lugar la separación en las fases a y b o b y c .

La figura 27 representa esta misma proyección para una línea de puntos de iguales concentraciones, y la figura 28, una línea de equilibrio de fases de la substancia pura (es decir, de los puntos $x = 0$ ó $x = 1$); esta última, evidentemente, se encuentra en el propio plano P, T o en uno paralelo. La letra b en la figura 28 significa que sobre esta parte del plano se proyectan los puntos que corresponden a estados de la fase b solamente. Convendremos en que el orden de las letras en los símbolos $a - b$, $a - b - c$ es tal que la letra b designa una fase con mayor concentración que a , y la letra c , una fase con concentración mayor que b *.

* Para evitar posibles confusiones, subrayaremos que la notación $a - b - c$, en el caso de una línea de iguales concentraciones (a diferencia del caso de una línea de tres fases), posee, en cierto sentido, un carácter de puro convenio: las letras a y c designan aquí estados que no son esencialmente dos fases distintas, ya que nunca existen a la vez en contacto una con otra.

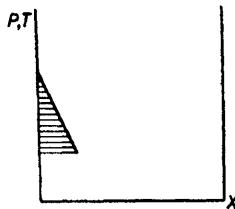


FIG. 29

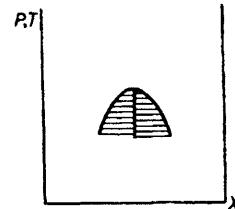


FIG. 30

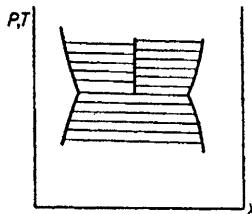


FIG. 31

Observemos que los cuatro tipos de puntos especiales de las curvas de equilibrio (punto triple, punto de iguales concentraciones, punto crítico y punto de substancia pura) representan cuatro tipos posibles de máximo (o de mínimo) de dichas curvas.

Si una cualquiera de las fases tiene siempre (es decir, con independencia de los valores de P y de T) una misma composición determinada, las curvas de equilibrio cerca de los puntos considerados toman formas algo más sencillas. Tales fases representan un compuesto químico de las dos componentes o son fases de substancia pura, es decir, fases que poseen siempre la concentración $x = 0$ (ó $x = 1$).

Examinemos el aspecto de las curvas de equilibrio cuando existen fases de composición constante cerca de los puntos donde terminan las líneas que corresponden a estas fases. Es evidente que dichos puntos deben corresponder a máximos o a mínimos de las curvas de equilibrio y, por ello, corresponden a los tipos de puntos considerados en este párrafo.

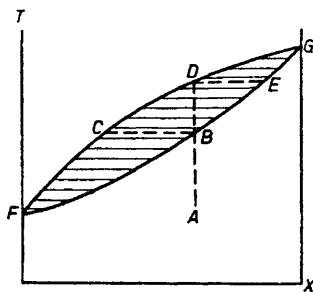


FIG. 32

Si la fase de composición constante es una fase de substancia pura con la concentración $x = 0$, la línea que le corresponde coincide con el eje P o con el T y puede terminar en un punto del tipo representado en la figura 29. En ésta se representa el aspecto de la curva de equilibrio cerca de dicho punto; una de las rectas de la figura 23 se confunde con el eje de ordenadas.

Si una de las fases representa un compuesto químico de composición determinada, cerca del punto de iguales concentraciones la curva de equilibrio presenta la forma que indica la figura 30, es decir, el dominio interior de la figura 22 se reduce a una recta vertical. La región rayada a cada lado de ella es una región de separación en fases, una de las cuales es el compuesto químico, cuya composición viene determinada por esta recta. En el punto correspondiente al máximo, la curva no posee (como tampoco en la figura 22) un punto anguloso.

Análogamente, cerca de un punto triple las curvas de equilibrio presentan la forma indicada en la figura 31. La fase constituida por el compuesto químico se representa por la recta vertical, a la que se reduce en este caso el dominio II de la figura 24.

§ 100. Ejemplos de diagramas de estado

En este párrafo presentaremos los tipos fundamentales de curvas de equilibrio; a diferencia del párrafo anterior, examinaremos ahora su forma, no sólo cerca de los puntos especiales, sino también en conjunto. Estas curvas (llamadas también *diagramas de estado*) pueden tener las formas más variadas, pero en la mayor parte de los casos dichas formas se ajustan, sin embargo, a uno de los tipos que se presentan a continuación o son combinación de algunos de ellos. En todos estos diagramas las regiones rayadas son siempre regiones de descomposición en fases, y las no rayadas, dominios de estados homogéneos. Los puntos de intersección de las rectas horizontales con las curvas que limitan las regiones de separación en fases determinan la composición de las fases en equilibrio (para valores P y T dados). Las cantidades relativas de ambas fases se determinan en este caso por la misma « regla de la palanca » que recordamos en el § 81.

Para concretar, nos referimos a continuación a diagramas T, x ; los mismos tipos de diagrama son posibles también en coordenadas P, x . La concentración x se representa a lo largo del eje de abscisas y varía entre los límites 0 y 1.

1. Se tienen dos fases; cada una de ellas puede poseer una concentración cualquiera (es decir, ambas componentes en ambas fases se mezclan en proporciones arbitrarias). En el caso más simple, cuando las curvas no tienen ni máximos ni mínimos (salvo los puntos correspondientes a una substancia pura), el diagrama de estados tiene la forma representada en la figura 32 (la llamada forma de *cigarrillo*).

Supongamos, por ejemplo, que una de las fases es un líquido (la región debajo del cigarrillo), y la otra, vapor (la región encima del cigarrillo); la curva superior del

cigarrillo se llama en este caso *curva de condensación*, y la inferior, curva de puntos de ebullición *.

Si se calienta una mezcla líquida de composición determinada a la temperatura definida por la intersección de la recta vertical *AD* (que corresponde a la concentración dada) con la curva inferior del cigarrillo (punto *B*), el líquido empezará a hervir. Se separa entonces un vapor cuya composición está determinada por el punto *C*, es decir, un vapor que tiene una concentración menor que el líquido. La concentración del líquido que queda aumentará, evidentemente, y con ella aumentará también su punto de ebullición. Si se sigue calentando, el punto que representa el estado de la fase líquida se moverá hacia arriba a lo largo de la curva inferior, y el punto que representa el vapor de ebullición, lo hará hacia arriba siguiendo la curva superior. La ebullición termina a diferentes temperaturas, según sea la manera como tiene lugar el proceso. Si la ebullición se realiza en una vasija cerrada, de modo que todo el vapor se encuentra constantemente en contacto con el líquido, es evidente que el líquido se evaporará totalmente por ebullición a la temperatura a la que el vapor tiene una concentración igual a la concentración inicial del líquido (punto *D*). De esta manera, el principio y el fin de la ebullición ocurren en este caso a temperaturas determinadas por la intersección de la recta vertical *AD* con las curvas inferior y superior del cigarrillo. Pero si el vapor de ebullición se separa constantemente (ebullición en vasija abierta), en cada momento se encuentra en equilibrio con el líquido tan sólo el vapor de ebullición que escapa. Es evidente que, en este caso, la ebullición termina en el punto *G* de ebullición de la substancia pura, en el que la composición del líquido y del vapor son iguales. De modo semejante tiene lugar la condensación del vapor en el líquido.

Una situación del todo análoga se presenta en el caso en que las dos fases son un líquido (región encima del cigarrillo) y un sólido (región debajo del cigarrillo).

2. Ambas componentes se mezclan en las dos fases en proporciones arbitrarias (como en el caso anterior), pero existe un punto de concentraciones iguales. En estas condiciones, el diagrama de estado tiene la forma representada en la figura 33 (o una forma análoga con un mínimo). En el punto de iguales concentraciones ambas curvas presentan un máximo o un mínimo y son tangentes entre sí.

La transición de una fase a la otra se produce de manera análoga a la descrita en el caso anterior, con la única diferencia de que el proceso puede terminar (si una de las fases se separa constantemente, por ejemplo, en la ebullición de un líquido

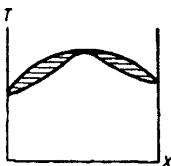


FIG. 33

* Las leyes de ebullición y condensación de las mezclas líquidas fueron establecidas por D. P. KONOVALOV.

en vasija abierta), no sólo en el punto de substancia pura, sino también en el punto de iguales concentraciones. Para la composición correspondiente a este último punto, la transición se produce por completo a una misma temperatura *.

3. Se tienen dos fases — un líquido y un gas, en los que ambas componentes se mezclan arbitrariamente, existiendo un punto crítico. El diagrama de estado se representa en la figura 34 (K es el punto crítico). La región a la derecha de la curva corresponde a los estados líquidos, y la región a la izquierda, a los gaseosos. Hay que recordar, sin embargo, que, por cuanto existe un punto crítico, es posible, en rigor, distinguir la fase líquida y la fase gaseosa tan sólo cuando ambas se encuentran simultáneamente en equilibrio mutuo.

Un diagrama del tipo considerado conduce al siguiente fenómeno singular. Si se calienta en vasija cerrada un líquido, cuya composición se representa por la recta AC (que pasa a la derecha del punto K), después de iniciarse la ebullición (en el punto B) y a medida que se sigue calentando, la cantidad de vapor crecerá paulatinamente, pero, a partir de un cierto instante, comenzará de nuevo a disminuir y seguirá disminuyendo hasta que el vapor desaparece por completo en el punto C (*condensación retrógrada*).

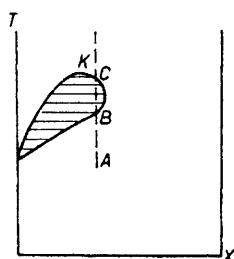


FIG. 34

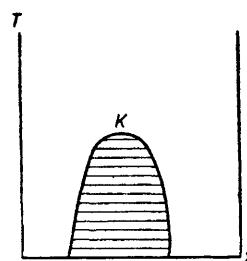


FIG. 35

4. Dos líquidos se mezclan, pero no en cualquier proporción. El diagrama de estado se representa en la figura 35. Para temperaturas por encima de la del punto crítico K , las componentes se mezclan en proporciones arbitrarias. Por debajo de esta temperatura, las componentes no se mezclan en aquellas proporciones que se representan por puntos dentro de la región rayada. En ésta tiene lugar la separación en dos mezclas líquidas cuyas concentraciones se determinan por los puntos de intersección de la correspondiente recta horizontal con la curva de equilibrio. Son posibles diagramas análogos en los que el punto K corresponde a un mínimo, y también otros en los que se presentan dos puntos críticos: uno superior y otro inferior, de modo que la región de separación en dos fases (dos disoluciones) está limitada por una curva cerrada.

* La mezcla correspondiente al punto de iguales concentraciones se llama también *mezcla azeotrópica*.

5. En estado líquido (o gaseoso) ambas componentes se mezclan en proporciones arbitrarias. En cambio, en el estado sólido (o en el líquido) sólo se mezclan en determinadas proporciones (miscibilidad limitada). En este caso existe un punto triple. Segundo que la temperatura del punto triple sea inferior a las temperaturas de equilibrio de las fases de las componentes puras (puntos *A* y *C*) o se encuentre entre ellas (dicha temperatura no puede, evidentemente, ser mayor que aquéllas cuando se cumple la hipótesis de que las componentes se mezclan arbitrariamente en la fase más alta), los diagramas de estado tienen la forma que se representa en las figuras 36 y 37, respectivamente. Supongamos, por ejemplo, que la fase de miscibilidad ilimitada es un líquido, y la de miscibilidad limitada, un sólido. La región por encima de la curva *ABC* (fig. 36) o *ADC* (fig. 37) es la región de estados líquidos; las regiones a los lados de *ADF* y *CEG* (fig. 36) o *ABF* y *CEG* (fig. 37) son regiones de fases sólidas homogéneas (disoluciones sólidas). En el punto triple (cuya temperatura viene determinada por la recta *DBE*) se encuentran en equilibrio el líquido y dos disoluciones sólidas con concentraciones diferentes. El punto *B* de la figura 36 se llama *punto eutéctico*. La mezcla líquida que tiene la concentración correspondiente a este punto se congela por completo a esta misma concentración (mientras que a otras concentraciones se congela una mezcla sólida cuya concentración es diferente de la concentración del líquido). Las regiones *ADB* y *CBE* (fig. 36) y las regiones *ADB* y *CDE* (fig. 37) corresponden a la separación en una fase líquida y una de las fases sólidas; las regiones *DEGF* (fig. 36) y *BEGF* (fig. 37) corresponden a la descomposición en dos fases sólidas.

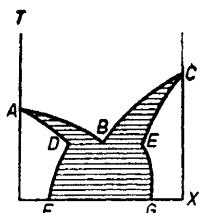


FIG. 36

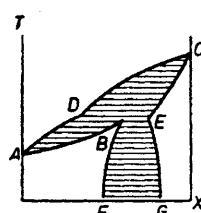


FIG. 37

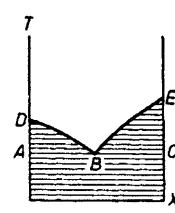


FIG. 38

Si en el caso de un diagrama del tipo de la figura 36 las componentes no se mezclan en absoluto en el estado sólido, el diagrama de estado toma la forma representada en la figura 38. En las regiones rayadas por encima de la recta *ABC* se encuentran en equilibrio la mezcla en fase líquida con la fase sólida de una de las substancias puras, y por debajo de *ABC*, las fases sólidas de ambas substancias puras. Al disminuir la temperatura de la mezcla líquida se separa de ella por congelación una u otra substancia pura, según que la concentración del líquido se encuentre a la derecha o a la izquierda del punto eutéctico. Si se sigue disminuyendo la temperatura, varía la composición del líquido a lo largo de la curva *DB* o *EB* y el líquido se congela completamente en el punto eutéctico *B*.

6. En el estado líquido ambas componentes se mezclan en proporciones arbitrarias. En el estado sólido, en cambio, las componentes no se mezclan en absoluto, pero forman un compuesto químico de composición determinada. El diagrama de estado se representa en la figura 39. La recta DE determina la composición del compuesto químico. Se tienen dos puntos triples, B y G , en los que se encuentran en equilibrio la fase líquida, el compuesto químico sólido y la fase sólida de una de las componentes puras. Entre los puntos B y G se encuentra el punto de iguales concentraciones (cf. fig. 30). Es fácil ver, dónde y en qué fases tiene lugar la descomposición: en la región DBE , en una fase líquida y una fase sólida del compuesto químico; por debajo de la recta CE , en el compuesto químico y una de las substancias puras sólidas, etc. La congelación del líquido termina en uno de los puntos eutécticos G o B según qué la concentración del líquido se encuentre a la derecha o a la izquierda de la recta DE .

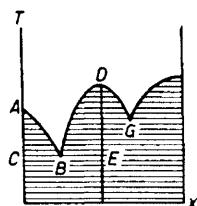


FIG. 39

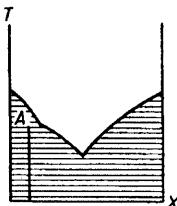


FIG. 40

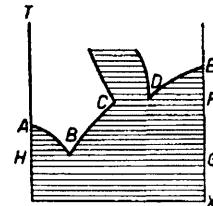


FIG. 41

7. Ambas componentes se mezclan en estado líquido en cualquier proporción, pero en estado sólido no se mezclan en absoluto, sino que forman un compuesto químico que, sin embargo, se descompone a cierta temperatura — antes de que se inicie la fusión. La recta que fija la composición de este compuesto no puede terminar, como sucedía en el caso anterior, en el punto de concentraciones iguales, ya que no se alcanza el punto de fusión. Por ello, puede terminar en un punto triple del tipo representado en la figura 31 del § 99 (punto A de la figura 40). En la figura 40, que representa una forma posible del diagrama de estado para este caso, es fácil ver en qué fases tiene lugar la descomposición en los diferentes puntos de la región rayada.

8. En el estado sólido las componentes no se mezclan en absoluto, y en el líquido, no en todas proporciones. En este caso se tienen dos puntos triples en los que se encuentran en equilibrio el líquido con dos substancias puras sólidas (punto B de la figura 41) y una de las substancias puras con dos mezclas en fases líquidas de concentraciones diferentes (punto D). Las regiones no rayadas por encima de ABC y por encima de DEF representan estados líquidos con diferentes concentraciones; la región rayada por encima de CD , es la región de descomposición en dos fases líquidas; la región DEF representa la descomposición en un líquido y una de las substancias sólidas puras, etc.

§ 101. Intersección de las curvas especiales de una superficie de equilibrio

Las líneas de los cuatro tipos considerados en el § 99 (críticas, de tres fases, de iguales concentraciones y de substancia pura) se encuentran todas sobre una misma superficie (la superficie de equilibrio). Por ello, en general, se cortan entre sí. Indiquemos algunas propiedades de los puntos de intersección de estas líneas.

Se puede demostrar que dos líneas críticas no pueden cortarse. También es imposible la intersección de dos líneas de iguales concentraciones. No nos detendremos aquí en la demostración de estas proposiciones.

Veamos ahora (de nuevo sin demostrarlas) las propiedades de los demás puntos de intersección. Todas estas propiedades resultan casi inmediatamente de las propiedades generales de las curvas de equilibrio, estudiadas en el § 99. En las figuras representaremos las proyecciones de las líneas que se cortan sobre el plano P, T (véase § 99). Su forma se toma, por supuesto, arbitrariamente. La línea de puntos representa en todas ellas una línea crítica, la de trazo continuo, una línea de equilibrio de fases de una substancia pura, la línea de trazos, una línea de iguales concentraciones y, finalmente, la línea de trazos y puntos, una línea de tres fases. Los símbolos literales tienen el mismo sentido que en las figuras 25-28 del § 99.

En el punto de intersección de una línea crítica con una línea de substancia pura (fig. 42, a) terminan una y otra. También terminan en su punto de intersección una línea crítica con una de tres fases (fig. 42, b). En la intersección de una línea de substancia pura con una línea de iguales concentraciones termina solamente esta última (fig. 42, c). En este caso, ambas curvas son tangentes entre sí en el punto de intersección. Lo mismo ocurre en la intersección de una línea de iguales concentraciones con una crítica (fig. 42, d) y con una de tres fases (fig. 42, e). En estos dos casos, la línea de iguales concentraciones termina en el punto de intersección, siendo ambas curvas tangentes entre sí en dicho punto.

El punto de intersección de líneas de tres fases (fig. 42, f) es un punto cuádruple, es decir, un punto de equilibrio de cuatro fases entre sí. En el punto de intersección convergen cuatro líneas de tres fases, que corresponden al equilibrio entre sí de tres de las cuatro fases.

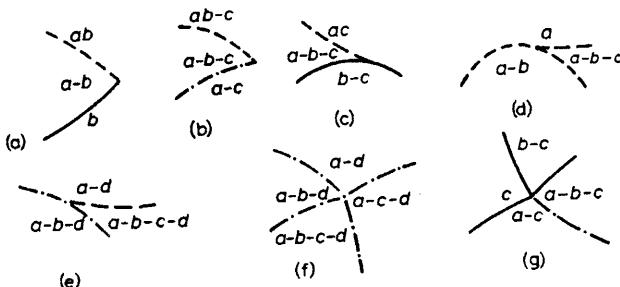


FIG. 42

Finalmente, el punto de intersección de una línea de substancia pura con una de tres fases (fig. 42, g) debe ser, evidentemente, punto de intersección de una línea de tres fases con todas las tres líneas de equilibrio de las fases de substancia pura a la vez (correspondientes al equilibrio entre cada dos de las tres fases de substancia pura).

§ 102. Gas y líquido

Consideraremos ahora más detenidamente el equilibrio de las fases líquidas y gaseosas constituidas por dos componentes.

Para temperaturas suficientemente altas (cuando T es grande comparada con la energía media de interacción de las moléculas), todas las substancias se mezclan en proporciones arbitrarias. Dado que, por otra parte, a estas temperaturas la materia es un gas, cabe decir que, en la forma gaseosa, todas las substancias poseen una miscibilidad ilimitada (sea dicho de paso, si existen líneas críticas, cuando la diferencia entre el líquido y el gas pasa a ser en cierto sentido un convenio, también se convierte en algo convencional esta formulación).

En cambio, en estado líquido ciertas substancias se mezclan en proporciones arbitrarias, y otras, no en todas proporciones (líquidos de miscibilidad limitada).

En el primer caso, cuando ambas componentes se mezclan arbitrariamente en ambas fases, los diagramas de estado carecen de puntos triples, ya que el sistema no puede estar constituido por más de dos fases (todos los estados líquidos son una sola fase y lo mismo vale para los estados gaseosos). Consideremos la proyección de las líneas especiales de la superficie de equilibrio sobre el plano P , T . Tenemos dos líneas de equilibrio de fases de substancias puras (es decir, para concentraciones $x = 0$ ó $x = 1$ en ambas fases). Una de estas líneas se encuentra en el plano P , T , y la otra, en un plano paralelo a éste, de modo que su proyección coincide idéntica-

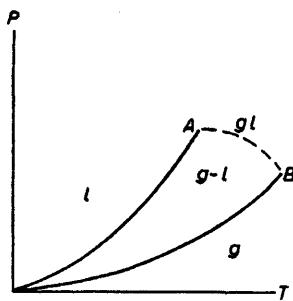


FIG. 43

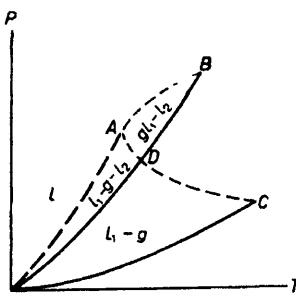


FIG. 44

mente con ella. Cada una de estas líneas termina en un cierto punto, que es el punto crítico para las fases de la correspondiente substancia pura. En estos puntos empieza

y termina la línea crítica (en el punto de intersección de una línea crítica con una línea de substancia pura, terminan ambas; véase § 101). De esta manera, la proyección de todas estas líneas sobre el plano P, T tiene la forma representada en la figura 43 (las notaciones son las mismas que en los §§ 99, 101). Las letras g y l tienen el mismo significado que las letras a , b , c en las figuras de los §§ 99, 101; g designa el gas, y l , el líquido; en las regiones g y l se proyectan los estados gaseosos y líquidos; en la región $g-l$ tanto unos como otros, y también los estados en los que tiene lugar la separación en líquido y en gas; la diferencia entre líquido y gas desaparece por encima de la línea crítica.

Si, además, existe aun una línea de iguales concentraciones, la proyección en el plano P, T tiene la forma representada en la figura 44. La proyección de la línea de iguales concentraciones se encuentra por encima de la línea que parte del origen de coordenadas O hasta B (como en la figura 44) o por debajo de OC , pero no entre ellas. Los únicos puntos de intersección de las diferentes líneas son los puntos A , B , C . El punto D no corresponde a una intersección propiamente tal de la línea de substancia pura con la crítica y existe solamente en la proyección. Las letras l_1 y l_2 representan en el dibujo fases líquidas con diferentes concentraciones. Por encima de la línea de concentraciones iguales existe solamente una fase líquida *.

Todas estas propiedades de las proyecciones de las líneas especiales sobre el plano P, T resultan evidentes si se examinan los diagramas de estado que corresponden a las intersecciones de la superficie de equilibrio con los planos de diferentes

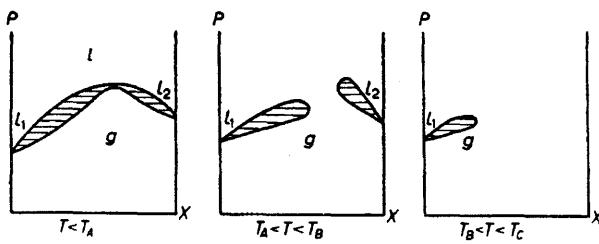


FIG. 45

temperaturas (o presiones). Así, los cortes que corresponden a las presiones hasta la presión que se tiene en el punto B y a las presiones entre los puntos A y B de la figura 43, dan los diagramas de estado representados en las figuras 32 y 34, respectivamente. En la figura 45 se representan los cortes para toda una serie de temperaturas sucesivas en la figura 44 (T_A , T_B , T_C son las temperaturas que corresponden a los puntos A , B , C): la región de separación en dos fases se «escinde» en el punto de iguales concentraciones, como resultado de lo cual se forman dos puntos críticos; luego, las dos regiones rayadas desaparecen paulatinamente, reduciéndose a un

* Dado que no nos interesan las fases sólidas, en todos los diagramas P, T las líneas parten, por conveniencia, del origen de coordenadas, como si no tuviera lugar nunca la solidificación.

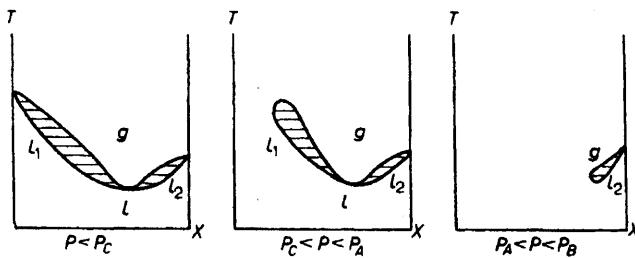


FIG. 46

solo punto sobre el eje de ordenadas, primero una, y luego la otra. En la figura 46 se representan para este mismo caso los cortes correspondientes a toda una serie de presiones sucesivas.

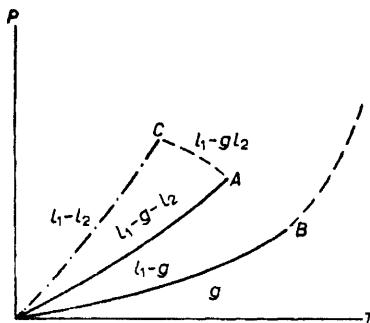


FIG. 47

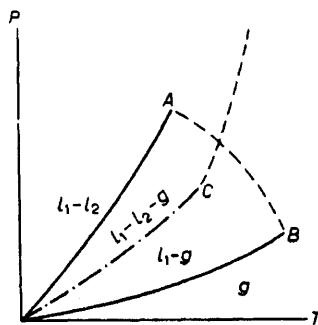


FIG. 48

Si en el estado líquido ambas componentes poseen una miscibilidad limitada, existe una línea de tres fases. Esta línea termina en un cierto punto, en el que corta a una línea crítica que parte de este mismo punto. En las figuras 47 y 48 se representan los dos tipos esencialmente distintos de diagramas (de proyecciones *P*, *T*) que pueden darse en este caso. La diferencia consiste en que, en la figura 47, la proyección

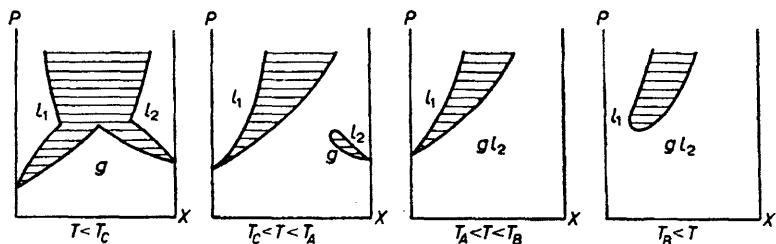


FIG. 49

de la línea de tres fases pasa por encima de ambas líneas de substancia pura, mientras que en la figura 48 pasa entre ellas (por debajo de las dos líneas de substancia pura no puede pasar una línea de tres fases, ya que en estado gaseoso las dos componentes se mezclan en proporciones arbitrarias). En ambos casos se tienen dos líneas críticas, de las cuales una se dirige hacia las altas presiones.

En las figuras 49 y 50 se han representado toda una serie de cortes sucesivos por los planos P , x y T , x para el caso que se presenta en la figura 47.

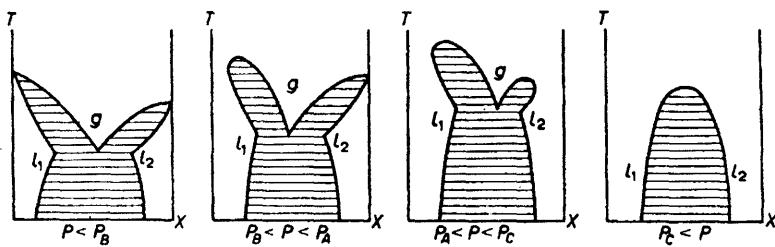


FIG. 50

Subrayaremos, para terminar, que todos los ejemplos de diagramas P , T que hemos considerado en este párrafo son tan sólo los más típicos para el equilibrio de fases líquidas y gaseosas, pero en modo alguno agotan todas las variantes posibles en principio.

CAPÍTULO 10

REACCIONES QUÍMICAS

§ 103. Condición de equilibrio químico

Una reacción química, que se desarrolla en una mezcla de substancias que reaccionan entre sí, conduce en último término al establecimiento de un estado de equilibrio en el que ya no varía la cantidad de cada una de las substancias que toman parte en la reacción. Este caso de equilibrio termodinámico se llama *equilibrio químico*. Toda reacción química se efectúa, en general, en ambas direcciones; hasta alcanzar el equilibrio, una de las direcciones de la reacción predomina sobre la otra, y en el equilibrio las dos reacciones opuestas se producen con tales velocidades que se mantienen constantes los números totales de partículas de cada una de las substancias que reaccionan. En su aplicación a las reacciones químicas, el objeto de la termodinámica es el estudio del equilibrio químico únicamente, pero no de la propia marcha de la reacción que conduce a este equilibrio.

Es importante el hecho de que el estado de equilibrio químico no depende de la manera cómo se desarrolló la reacción * (es decir, de en qué condiciones); depende solamente de las condiciones en que se encuentra la mezcla de las substancias que reaccionan en el propio estado de equilibrio. Por ello, para deducir la condición de equilibrio químico se puede hacer cualquier hipótesis acerca de como tuvo lugar la reacción.

Ante todo, convengamos en la manera de escribir las reacciones. Las reacciones químicas, como es sabido, se escriben como igualdades simbólicas que tienen la forma (si pasamos todos los términos a un mismo miembro)

$$\sum_i n_i A_i = 0, \quad (103.1)$$

* En particular, es independiente de si la reacción se produjo con intervención de un catalizador o sin él.

donde A_i son los símbolos químicos de las substancias que reaccionan y los coeficientes ν_i son números enteros, positivos o negativos. Por ejemplo, para la reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ o $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} = 0$ los coeficientes son $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$.

Supondremos que la reacción se produjo a temperatura y presión constantes. Para tales procesos, el potencial químico del sistema tiende a un mínimo. En el equilibrio, por consiguiente, el potencial Φ debe tener el menor valor posible (para los valores P y T dados). Designemos por N_1, N_2, \dots los números de partículas de las diferentes substancias que intervienen en la reacción. Entonces, como condición necesaria para que Φ sea mínimo se puede escribir que es igual a cero la derivada total de Φ (para los valores dados de P y T) respecto de una de las N_i , digamos respecto de N_1 :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dN_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_3} \frac{dN_3}{dN_1} + \dots = 0.$$

Las variaciones de los números N_i en la reacción están ligadas entre sí por la ecuación de ésta: es claro que si N_1 varía en ν_1 , cada uno de los restantes números N_i varía en ν_i . Con otras palabras, se puede escribir $dN_i = \nu_i/\nu_1 dN_1$ o $dN_i/dN_1 = \nu_i/\nu_1$. Por ello, cabe escribir la igualdad anterior en la forma

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{\nu_i}{\nu_1} = 0.$$

Finalmente, haciendo $\partial\Phi/\partial N_i = \mu_i$ y multiplicando por ν_1 , se obtiene

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (103.2)$$

Esta es precisamente la condición de equilibrio químico buscada. Para escriirla, por lo tanto, hay que substituir en la ecuación de la reacción química los símbolos A_i por los correspondientes potenciales químicos μ_i . En los casos en que son posibles en la mezcla diferentes reacciones, la condición de equilibrio del sistema será un sistema de varias ecuaciones del tipo (103.2). Cada una de ellas se forma de la manera indicada a partir de las ecuaciones de cada una de las reacciones posibles.

Observemos que la condición (103.2) conserva también su forma cuando las substancias que reaccionan se encuentran distribuidas como substancias disueltas

en dos fases diferentes en contacto. Esta circunstancia se sigue de que, en el equilibrio, los potenciales químicos de cada una de las substancias en ambas fases son iguales entre sí en virtud de las condiciones de equilibrio de las fases.

§ 104. Ley de acción de las masas

Aplicemos la condición general de equilibrio químico obtenida en el párrafo anterior a las reacciones que se desarrollan en una mezcla gaseosa, suponiendo que el gas se puede considerar como perfecto.

El potencial químico de cada uno de los gases en la mezcla es igual a (véase § 95)

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T), \quad (104.1)$$

donde P_i es la presión parcial del i -ésimo gas en la mezcla; $P_i = c_i P$. Aquí, P es la presión total de la mezcla y $c_i = N_i/N$ es la concentración del gas en cuestión, que definimos como razón del número N_i de moléculas de dicho gas al número total de moléculas en la mezcla $N = \sum N_i$.

Es fácil ahora escribir la condición de equilibrio químico para las reacciones en la mezcla gaseosa. Substituyendo (104.1) en (103.2) encontraremos:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

donde P_{0i} son las presiones parciales de los gases en el estado de equilibrio químico, o bien

$$\sum_i \nu_i \ln P_{0i} = -\frac{1}{T} \sum_i \nu_i \chi_i.$$

Introduciendo la notación

$$K_p(T) = e^{-(\sum \nu_i \chi_i)/T}, \quad (104.2)$$

se sigue de aquí

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \quad (104.3)$$

En vez de P_{0i} se puede substituir $P c_{0i}$, donde c_{0i} son las concentraciones de los gases en el equilibrio químico; se obtiene entonces:

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\sum \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \quad (104.4)$$

La magnitud que aparece a la derecha en la igualdad (104.3) o (104.4) es función solamente de la temperatura y de la presión y no depende de las cantidades iniciales de los gases que reaccionan; esta magnitud se suele llamar *constante de equilibrio químico*, y la ley expresada por las fórmulas (104.3) o (104.4) se llama *ley de acción de las masas*.

La dependencia de la constante de equilibrio de una reacción gaseosa respecto de la presión viene por completo determinada por el factor $P^{-\sum \nu_i}$ en el segundo miembro de la igualdad (104.4) (con todo, si las cantidades de substancias que reaccionan se expresan por sus presiones parciales, la constante de equilibrio es independiente de la presión). En cambio, establecer su dependencia con relación a la temperatura exige hacer más hipótesis acerca de las propiedades de los gases.

Así, si los gases poseen capacidades caloríficas constantes, la comparación de la expresión (103.1) con la fórmula (43.3) para el potencial termodinámico de un tal gas pone de manifiesto que las funciones $\chi_i(T)$ son de la forma

$$\chi_i(T) = \epsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - T \zeta_i, \quad (104.5)$$

donde c_{pi} es la capacidad calorífica y ζ_i la constante química del gas. Substituyendo esta expresión en (104.2), obtendremos la siguiente fórmula para la constante de equilibrio:

$$K_p(T) = e^{\sum \nu_i \zeta_i} T^{\sum c_{pi} \nu_i} e^{-(\sum \nu_i \epsilon_{0i})/T}. \quad (104.6)$$

Esta constante depende de la temperatura según una ley en esencia exponencial.

La ley de acción de las masas es válida también para reacciones entre substancias disueltas, con tal que la disolución se pueda considerar diluida. En efecto, el potencial químico de cada una de las substancias disueltas tiene la forma

$$\mu = T \ln c_i + \psi_i(P, T) \quad (104.7)$$

(se obtiene derivando el potencial termodinámico (88.3) respecto de n_i). La concentración c_i se define aquí como razón del número de partículas de la substancia

disuelta dada al número de partículas del disolvente ($c_i = n_i/N$). Substituyendo (104.7) en la condición de equilibrio (103.2), obtenemos de la misma manera:

$$\prod_i c_0 e^{p_i} = K(P, T) \quad (104.8)$$

donde la constante de equilibrio

$$K(P, T) = e^{-(\sum \nu_i \psi_i)/T}. \quad (104.9)$$

A diferencia de las reacciones gaseosas, queda aquí indeterminada la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión.

Si, además de los gases o substancias disueltas, toman parte en la reacción otras substancias cualesquiera que se encuentren en una fase condensada pura (es decir, no mezclada con otras substancias), — por ejemplo, sólidos puros —, la condición de equilibrio conduce nuevamente a la ley de acción de las masas. En este caso, sin embargo, dado que el potencial químico de las fases puras depende tan sólo de la presión y de la temperatura, en el primer miembro de la ecuación que expresa dicha ley no aparecerán las cantidades de fases puras, es decir, hay que escribir el producto de las concentraciones de los gases (o de las substancias disueltas) como si no hubiera sólidos. La presencia de estos últimos se manifiesta solamente en la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión y de la temperatura.

Si en la reacción participan solamente gases y sólidos, el potencial químico de los sólidos se puede suponer independiente de la presión, ya que la presión de los gases es relativamente pequeña, y la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión sigue siendo la misma que en (104.4). Por supuesto, la suma $\sum \nu_i$ en el exponente es, en tal caso, únicamente la suma de los coeficientes de las substancias gaseosas en la ecuación de la reacción.

Finalmente, la ley de acción de las masas es también válida para las reacciones en disoluciones diluidas en las que participa, junto con las substancias disueltas, también el disolvente. En efecto, al substituir en la condición de equilibrio químico, se puede prescindir de los términos del potencial químico del disolvente que contienen la concentración, términos que son pequeños, con lo que aquél queda reducido a una magnitud que depende sólo de la temperatura y de la presión. De esta manera, obtenemos de nuevo la ecuación de la ley de acción de las masas, en la que, en el primer miembro, aparecen como antes tan sólo las concentraciones de las substancias disueltas que reaccionan, pero no el disolvente.

PROBLEMAS

1. Hallar la constante de equilibrio para la disociación de un gas diatómico a altas temperaturas; la molécula del gas está constituida por átomos idénticos, y en el estado normal no posee ni spin ni momento cinético orbital.

Solución. Se trata de una reacción de la forma $A_2 = 2A$. Las capacidades caloríficas de los gases A_2 y A son $c_{p,A_2} = 9/2$, $c_{p,A} = 5/2$ y las constantes químicas (véase (45.4), (46.4), (49.8)),

$$\zeta_A = \ln \left[g_A \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad \zeta_{A2} = \ln \left[\frac{I}{\hbar^6\omega} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{3/2} \right],$$

donde m es la masa del átomo A (la masa de la molécula A_2 es $2m$), g_A es el peso estadístico del estado normal del átomo A (a temperaturas suficientemente elevadas, $g_A = (2S+1)(2L+1)$, donde S , L son el spin y el momento cinético orbital del átomo). Substituyendo en (104.6), obtenemos:

$$K_p(T) = \frac{8I}{g_A^2\omega} \left(\frac{\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{\epsilon_0/T},$$

Aquí, $\epsilon_0 = 2\epsilon_{0A} - \epsilon_{0A_2}$ es la energía de disociación de la molécula.

2. Determinar cómo depende la concentración del hidrógeno que se disuelve en un metal en forma de átomos H , de la presión del gas H_2 sobre el mismo.

Solución. Considerando el proceso como la reacción química $H_2 = 2H$, escribiremos la condición de equilibrio en la forma $\mu_{H_2} = 2\mu_H$; para μ_{H_2} tomaremos el potencial químico de un gas perfecto: $\mu_{H_2} = T \ln P + \chi(T)$, y para μ_H , el potencial químico de un soluto en una disolución: $\mu_H = T \ln c + \psi$. Teniendo en cuenta que ψ depende poco de la presión (cf. § 91), se encuentra que

$$c = \text{const } \sqrt{P}.$$

§ 105. Calor de reacción

Una reacción química va acompañada de absorción o de cesión de calor. En el primer caso se habla de una reacción *endotérmica*, y en el segunda, de una reacción *exotérmica*. Es claro que si una reacción cualquiera es exotérmica, lo reacción inversa será endotérmica, y reciprocamente.

El efecto térmico de una reacción depende de las condiciones en que tiene lugar. Así, por ejemplo, hay que distinguir entre los efectos térmicos de una reacción que se produce a volumen constante y los correspondientes a presión constante (esta diferencia, por otra parte, de ordinario carece de importancia, relativamente).

Como en el cálculo del calor de dilución (§ 92), determinaremos primero el trabajo máximo que se puede obtener a expensas de la reacción química.

Llamaremos «reacción elemental» la reacción entre un conjunto de moléculas determinado por la ecuación de la reacción, y calcularemos la variación del poten-

cial termodinámico de la mezcla de substancias que reaccionan en el curso de un cierto número, pequeño, δn de reacciones elementales; suponemos, además, que la reacción se desarrolla a temperatura y presión constantes. Tenemos:

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

El cambio del número de moléculas de la i -ésima substancia en δn reacciones elementales es igual, evidentemente, a $\delta N_i = -v_i \delta n$. De esta manera,

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i v_i \mu_i. \quad (105.1)$$

Como debía ser, en el equilibrio se anula $\delta\Phi/\delta n$.

La magnitud (105.1) es la expresión general del trabajo mínimo que se debe efectuar para producir δn reacciones elementales. Al mismo tiempo, es el trabajo máximo que se puede obtener a expensas del mismo número de reacciones producidas en sentido contrario.

Supongamos, primero, que la reacción tiene lugar entre gases. Utilizando para μ_i la expresión (104.1), se encuentra:

$$\delta\Phi = -\delta n \left(T \sum_i v_i \ln P_i + \sum_i v_i \chi_i \right),$$

o bien, introduciendo la constante de equilibrio:

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= T \delta n \left[- \sum_i v_i \ln P_i + \ln K_p(T) \right] \\ &= T \delta n \left[- \sum_i v_i c_i + \ln K_c(P, T) \right]. \end{aligned} \quad (105.2)$$

Para las reacciones en disoluciones, se obtiene de manera análoga mediante la expresión (104.7) para μ :

$$\delta\Phi = -\delta n \left(T \sum_i v_i \ln c_i + \sum_i v_i \psi_i \right),$$

o bien, introduciendo la constante de equilibrio $K(P, T)$:

$$\delta\Phi = T \delta n \left[- \sum_i v_i \ln c_i + \ln K(P, T) \right]. \quad (105.3)$$

El signo de la cantidad $\delta\Phi$ determina el sentido en que tiene lugar la reacción: dado que Φ tiende a un mínimo, para $\delta\Phi < 0$ la reacción avanza (es decir, se produce «de izquierda a derecha») en la ecuación de la reacción química, y si $\delta\Phi > 0$, ello significa que, en la mezcla dada, la reacción, en realidad, se produce en sentido opuesto. Obsérvese, además, que el sentido de la reacción se puede ver también directamente a partir de la ley de acción de las masas: para la mezcla dada, formemos el producto $\prod P_i^{v_i}$ y comparémoslo con el valor de la constante de equilibrio de la reacción de que se trate; si, por ejemplo, resulta que $\prod P_i^{v_i} < K_p$, esto significa que la reacción avanzará — de forma que disminuyan las presiones parciales de las substancias de partida (las que aparecen con valores v_i positivos en la ecuación de la reacción) y aumenten las presiones de los productos de la reacción (para los que $v_i < 0$).

Podemos ahora determinar también el calor absorbido (o cedido, según sea el signo) en δn reacciones elementales. De acuerdo con la fórmula (92.4), este calor δQ_p , para reacciones que ocurren a temperatura y a presión constantes, es igual a

$$\delta Q_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T} \right)_P.$$

Para las reacciones entre gases obtenemos, substituyendo (105.2):

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial [\ln K_p(T)]}{\partial T}. \quad (105.4)$$

Análogamente, para las disoluciones es

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial [\ln K(P, T)]}{\partial T}. \quad (105.5)$$

Hay que observar que δQ_p es simplemente proporcional a δn , y no depende de los valores de las concentraciones en un momento dado; por ello, estas fórmulas son también aplicables para un valor cualquiera δn , aunque no sea pequeño.

Si $Q_p > 0$, es decir, si la reacción es endotérmica, se tiene, $\partial(\ln K)/\partial T < 0$, o sea, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Por el contrario, para una reacción exotérmica ($Q_p < 0$) la constante de equilibrio crece con la temperatura. Por otra parte, el crecimiento de la constante de equilibrio implica el desplazamiento del equilibrio químico en el sentido de la regeneración de las substancias de partida (la reacción marcha de «derecha a izquierda»), de modo que aumente el producto $\prod c_{oi}^{v_i}$. Recíprocamente, la disminución de la constante de equilibrio conduce a un corrimiento del mismo en el sentido de la

formación de los productos de reacción. Con otras palabras, es posible formular la siguiente regla: el calentamiento desplaza el equilibrio en el sentido del proceso que se produce endotérmicamente, y el enfriamiento, en el sentido del proceso exotérmico. Esta regla está en pleno acuerdo con el principio de Le Chatelier.

Para las reacciones entre gases tiene interés también el efecto térmico que ocurre a volumen (y temperatura) constante. Esta cantidad δQ_v está ligada de manera sencilla con el calor δQ_p . En efecto, la cantidad de calor absorbido en un proceso en que se mantiene constante el volumen es igual a la variación de la energía del sistema, mientras que δQ_p es igual a la variación de la entalpía. Dado que $E = W - PV$, es claro que

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV).$$

o bien, substituyendo $PV = T\sum N_i$ y $\delta N_i = -\nu_i \delta n$,

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T \delta n \sum_i \nu_i. \quad (105.6)$$

Determinemos finalmente la variación del volumen de una mezcla de substancias que reaccionan debida a una reacción que tiene lugar a presión (y temperatura) constante. Esta cuestión es trivial para los gases:

$$\delta V = \frac{T}{P} \delta N = -\frac{T}{P} \delta n \sum_i \nu_i. \quad (105.7)$$

En particular, las reacciones que no modifican el número total de partículas ($\sum \nu_i = 0$) se producen sin variación de volumen.

Para las reacciones en disoluciones diluidas, en cambio, utilizaremos la fórmula $\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi$ y, substituyendo (105.3) obtenemos:

$$\delta V = T \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P} \quad (105.8)$$

(para los gases esta fórmula se reduce, claro está, a la (105.7) al substituir

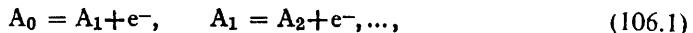
$$K = K_p(T) P^{-\sum \nu_i}.$$

Así pues, la variación del volumen en una reacción está ligada con la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión. Análogamente a lo dicho antes al tratar de la dependencia con relación a la temperatura, es fácil ver que el aumento de la presión favorece las reacciones que van acompañadas de disminución del volumen (es decir, desplaza la posición de equilibrio en el correspondiente sentido), y su disminución, a las reacciones que conducen a un aumento del volumen — de nuevo en pleno acuerdo con el principio de Le Chatelier.

§ 106. Equilibrio de ionización

A temperaturas suficientemente elevadas, las colisiones de las partículas de un gas pueden ir acompañadas de su ionización. La existencia de este *calor de ionización* conduce a que se establezca un equilibrio térmico en el que determinadas fracciones del número total de partículas del gas se encuentran en diferentes grados de ionización. Consideremos la ionización térmica de un gas monoatómico; este caso es el más interesante, ya que en el momento en que entra en juego la ionización térmica los compuestos químicos se encuentran ya, de ordinario, completamente disociados.

Desde el punto de vista termodinámico, el equilibrio de ionización es un caso particular de equilibrio químico correspondiente a «reacciones de ionización» que ocurren simultáneamente y que se pueden escribir en la forma



donde el símbolo A_0 representa el átomo neutro, A_1, A_2, \dots los átomos ionizados simplemente, doblemente, etc., y e^- , el electrón. Cuando a estas reacciones se aplica la ley de acción de las masas, se llega al sistema de ecuaciones

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (106.2)$$

donde c_0 es la concentración de los átomos neutros, c_1, c_2, \dots son las concentraciones de los iones de diferente multiplicidad y c es la concentración de electrones (cada una de estas concentraciones se define como razón del número de partículas de la especie dada al número total de partículas, incluidos los electrones). A estas ecuaciones hay que añadir la ecuación que expresa el carácter neutro del gas en conjunto:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots. \quad (106.3)$$

El sistema de ecuaciones (106.2-3) determina las concentraciones de los diferentes iones en el equilibrio de ionización.

Las constantes de equilibrio $K_p^{(n)}$ se pueden calcular sin dificultad. Todos los gases que participan en las «reacciones» (gases de átomos neutros, de iones y de electrones) son monoatómicos y poseen capacidades caloríficas constantes $c_p = \frac{5}{2}$, con constantes químicas iguales a

$$\zeta = \ln \left[g \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right],$$

donde m es la masa de una partícula del gas dado, g es el peso estadístico de su estado normal; para los electrones es $g = 2$, y para los átomos e iones es

$$g = (2L+1)(2S+1)$$

(L, S , son el momento cinético orbital y el spin del átomo o del ion)*. Substituyendo estos valores en la fórmula (104.6), obtendremos la siguiente expresión para las constantes de equilibrio buscadas:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n} \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{T^{5/2}} e^{I_n/T}. \quad (106.4)$$

m es aquí la masa del electrón e $I_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0,n-1}$ es la energía de n -ésima ionización del átomo (n -ésimo potencial de ionización).

El grado de ionización (de multiplicidad dada n) del gas pasa a ser del orden de la unidad cuando, a medida que se aumenta la temperatura, la constante de equilibrio $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$ va disminuyendo hasta alcanzar valores del orden de la unidad. Es muy importante el que, a pesar del carácter exponencial de la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura, aquellos valores se alcanzan no para $T \sim I_n$, sino ya para valores considerablemente más bajos de la temperatura. La causa de ello consiste en que el coeficiente del factor exponencial es pequeño; en efecto, la cantidad

$$\frac{P}{T} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2},$$

es, en general, muy pequeña — para $T \sim I$ es del orden de magnitud de la razón del volumen atómico al volumen V/N correspondiente a un átomo en el gas.

* Por las razones que se señalan más abajo, cabe admitir que incluso en un gas considerablemente ionizado todos los átomos e iones se encuentran en el estado normal.

Si el estado normal de los átomos (o de los iones) presenta estructura fina, haremos la hipótesis de que T es grande comparado con los intervalos de esta estructura.

De esta manera, el gas estará ya considerablemente ionizado a temperaturas que son pequeñas comparadas con la energía de ionización. Al mismo tiempo, el número de átomos excitados en el gas será aun pequeñísimo, ya que la energía de excitación de un átomo es, en general, del mismo orden de magnitud que la energía de ionización.

En cambio, cuando T llega a ser comparable con la energía de ionización, el gas se encuentra ya prácticamente del todo ionizado. A temperaturas que son del orden de magnitud de la energía de arranque del último electrón del átomo, el gas se puede considerar como constituido exclusivamente por electrones y núcleos desnudos.

La energía de arranque I_1 , del primer electrón es, de ordinario, sensiblemente menor que las energías siguientes I_n ; existe, por ello, un intervalo de temperaturas para las que cabe admitir que, en el gas, junto a los átomos neutros existen solamente iones simplemente cargados. Introduciendo el grado de ionización del gas α como razón del número de átomos ionizados al número total de átomos, tendremos:

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

y la ecuación (106.2) dará:

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = PK_p^{(1)},$$

de donde

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{(1+PK_p^{(1)})}}, \quad (106.5)$$

con lo que queda completamente determinada la dependencia del grado de ionización respecto de la presión y de la temperatura (en el dominio de temperaturas considerado).

§ 107. Equilibrio respecto de la formación de pares

A temperaturas extraordinariamente elevadas, comparables con la energía en reposo del electrón mc^2 *, las colisiones de las partículas en la materia pueden ir acompañadas de la formación de pares de electrones (de pares electrón-positón); como resultado de ello, el propio número de partículas se convierte en una cantidad no dada, que se determina por las condiciones de equilibrio térmico.

* La energía $mc^2 = 0,51 \cdot 10^8$ eV, de modo que la temperatura es $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ grados.

La formación de pares (y el proceso contrario, el de su aniquilación) puede considerarse desde el punto de vista termodinámico como la «reacción química»



donde los símbolos e^+ y e^- designan el positón y el electrón, y el símbolo γ uno o varios cuantos. El potencial químico de un gas de fotones es igual a cero (§ 60). Por ello, la condición de equilibrio respecto de la formación de pares tendrá la forma:

$$\mu^- + \mu^+ = 0, \quad (107.1)$$

igualdad en la que μ^- y μ^+ son los potenciales químicos de los gases electrónico y positónico. Hay que subrayar que se entiende aquí por tal la expresión relativista del potencial químico, que incluye la energía en reposo de las partículas (cf. § 27), energía que interviene de manera esencial en el proceso de formación de pares.

Ya para temperaturas $T \sim mc^2$, el número de pares que se forman (por unidad de volumen) es muy grande comparado con la densidad de electrones atómicos (véase la nota en la página siguiente). Por lo tanto, cabe suponer con aproximación suficiente que el número de electrones es igual al número de positones. Entonces es $\mu^- = \mu^+$, y la condición (107.1) da:

$$\mu^- = \mu^+ = 0,$$

es decir, en el equilibrio los potenciales químicos de los electrones y de los positones deben ser iguales a cero.

Electrones y positones obedecen a la estadística de Fermi; por consiguiente, su número se obtiene integrando la distribución (55.3) con $\mu = 0$:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\epsilon/T} + 1} \quad (107.2)$$

donde ϵ viene determinada por la expresión relativista $\epsilon = c \sqrt{p^2 + m^2 c^2}$.

Para $T \ll mc^2$, este número es exponencialmente pequeño ($\sim e^{-mc^2/T}$). En el caso contrario, en cambio, es decir, cuando $T \gg mc^2$, podemos hacer $\epsilon = cp$ y la fórmula (107.2) dará:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1}.$$

La integral que aquí aparece se expresa mediante la función ζ (véase la nota en la página 188), y se obtiene *:

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 = 0,183 \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3. \quad (107.3)$$

De la misma manera se encuentran la energía de los gases de positones y de electrones:

$$E^+ = E^- = \frac{V T}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} = \frac{7\pi^2}{120} \frac{T^4}{(\hbar c)^3} V. \quad (107.4)$$

Esta cantidad representa los $7/8$ de la energía de la radición negra en el mismo volumen.

PROBLEMA

Determinar la densidad de equilibrio de los electrones y los positones para $T \ll mc^2$.

Solución. Mediante la expresión (46.1 a) del potencial químico (a la que hay que añadir mc^2) obtendremos:

$$n^+ n^- = 4 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 e^{-2mc^2/T},$$

donde $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ son las densidades de electrones y de positones. Si n_0 es la densidad inicial de electrones (cuando no hay formación de pares), se tendrá $n^- = n^+ + n_0$ y, por lo tanto:

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{mT}{\pi\hbar^2} \right)^3 e^{-2mc^2/T} \right]^{1/2}.$$

* Para $T \sim mc^2$, el volumen que corresponde a una de las partículas que se forman es del orden de $(\hbar/mc)^3$, es decir, del cubo de la longitud de onda de Compton. Este volumen es muy pequeño comparado con las dimensiones atómicas (por ejemplo, comparado con el cubo del radio de Bohr $(\hbar^2/mc^3)^3$).

CAPÍTULO 11

PROPIEDADES DE LA MATERIA A MUY GRANDES DENSIDADES

§ 108. Ecuación de estado de la materia a grandes densidades

El estudio de las propiedades de la materia cuando su densidad es sumamente elevada posee un gran interés fundamental. Veamos cualitativamente cómo varían estas propiedades a medida que, de manera gradual, se aumenta la densidad.

Cuando el volumen que corresponde a un átomo llega a ser menor que las dimensiones atómicas ordinarias, los átomos pierden su individualidad, con lo que la materia se transforma en un plasma nuclear-electrónico fuertemente comprimido. Si la temperatura de la materia no es muy elevada, la componente electrónica de este plasma representa un gas de Fermi degenerado. Al final del § 56 se hizo notar una singular propiedad de este gas: su comportamiento como gas « perfecto » se acentúa a medida que aumenta la densidad. Por ello, para una compresión suficiente de la materia deja de tener importancia el papel de la interacción de los electrones con los núcleos (y entre sí), de modo que se pueden utilizar las fórmulas de un gas de Fermi perfecto. Según la condición (56.9), esto ocurre cuando se cumple la desigualdad

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 Z^2,$$

en la que n_e es el número de electrones por unidad de volumen, m_e es la masa del electrón y Z un cierto número atómico medio de la materia. De aquí se sigue para la densidad total de la materia la desigualdad

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 m' Z^2 \sim 20 Z^2 \text{g/cm}^3, \quad (108.1)$$

donde m' es la masa que corresponde a un electrón, de modo que $\varrho = n_e m'$ *. En cuanto al «gas nuclear», puede encontrarse todavía lejos de la degeneración debido a que la masa de un núcleo es grande, pero su contribución, por ejemplo, a la presión de la materia carece en cualquier caso de importancia comparada con la presión del gas electrónico.

De esta manera, en las condiciones consideradas, las propiedades termodinámicas de la materia se determinan por las fórmulas obtenidas en el § 56 aplicadas a la componente electrónica. En particular, para la presión tenemos **:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\varrho}{m'} \right)^{5/3}. \quad (108.2)$$

La condición (108.1) relativa a la densidad da para la presión la desigualdad numérica $P \gg 5 \cdot 10^8 Z^{10/3}$ atm.

En las fórmulas escritas se supone que el gas electrónico es no-relativista. Esto exige que sea pequeño el impulso límite de Fermi p_0 comparado con mc (véase § 58), lo que conduce a la desigualdad

$$\varrho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ atm.}$$

Cuando la densidad y la presión del gas llegan a ser comparables con los valores indicados, el gas electrónico pasa a ser relativista, y cuando se cumplen las desigualdades contrarias, se convierte en ultrarrelativista. En este último caso, la ecuación de estado de la materia se determina por la fórmula (58.4), según la cual

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\varrho}{m'} \right)^{4/3}. \quad (108.3)$$

Un ulterior aumento de la densidad conduce a estados en los que las reacciones nucleares que consisten en la captura de electrones por los núcleos (con emisión simultánea de un neutrino) resultan ventajosas desde el punto de vista termodinámico. Como resultado de una tal reacción, disminuye la carga del núcleo (sin

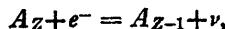
* En todas las estimaciones numéricas, se admite en este párrafo que el peso atómico medio de la materia es el doble de su número atómico medio, de manera que m' es igual al doble de la masa del protón.

Haremos notar que la temperatura de degeneración de los electrones, correspondiente a una densidad de la materia $\varrho \sim 20 Z^2 \text{ g/cm}^3$, es del orden de magnitud de $10^6 Z^{1/3}$ grados.

** Esta expresión representa el primer término de un desarrollo en potencias del recíproco de la densidad $[(1/n_e)(m_e c^2/\hbar^2)^3]$ es un parámetro pequeño, pero un criterio más preciso de pequeñez depende también de Z . En la aproximación siguiente, que contiene la potencia suplementaria $\varrho^{-1/3}$, una contribución a la energía del plasma resulta de la interacción eléctrica de los electrones y los núcleos. Esta energía alcanza un mínimo cuando los núcleos están distribuidos de manera ordenada, es decir, cuando los núcleos forman una «red cristalina». El cálculo de las correspondientes correcciones a la ecuación de estado puede verse en A. A. ABRIKOSOV, ZhETF, 39, 1797 (1960).

que varíe su peso), lo que, en general, conduce a una disminución de su energía de enlace, es decir, a una disminución de su defecto de masa. Cuando la densidad de la materia es suficientemente grande, la desventaja energética de este proceso se compensa sobradamente por la disminución de la energía del gas electrónico degenerado como consecuencia de la disminución del número de electrones.

No es difícil escribir las condiciones termodinámicas que determinan el « equilibrio químico » de la reacción nuclear descrita, la cual puede escribirse en forma de igualdad simbólica:



donde A_Z designa un núcleo de masa A y carga Z ; e^- , un electrón, y ν , un neutrino. Los neutrinos no son retenidos por la materia y abandonan el cuerpo; este proceso debe conducir a un enfriamiento continuo de aquél. Por ello, la consideración del equilibrio térmico tiene sentido en estas condiciones tan sólo tomando igual a cero la temperatura de la materia. El potencial del neutrino no debe entonces aparecer en la ecuación de equilibrio. El potencial químico de los núcleos viene determinado en esencia por su energía interna, que designaremos por $-\varepsilon_{A,Z}$ (es frecuente llamar energía de enlace a la cantidad positiva $\varepsilon_{A,Z}$). Finalmente, representemos por $\mu_e(n_e)$ el potencial químico del gas electrónico como función de la densidad de partículas n_e en el mismo. Entonces, la condición de equilibrio químico se escribe en la forma $-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1}$ o bien, introduciendo la notación $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$:

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

Utilizando la fórmula (58.2) para el potencial químico de un gas degenerado ultra-relativista, se obtiene:

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2(c\hbar)^3}. \quad (108.4)$$

Así, pues, la condición de equilibrio conduce a un valor constante de la densidad electrónica. Esto significa que en un aumento gradual de la densidad de la materia, la reacción nuclear considerada se inicia cuando la densidad electrónica alcanza el valor (108.4). Si se sigue comprimiendo la materia, un número cada vez mayor de núcleos capturarán cada uno un electrón, de modo que el número total de electrones disminuirá, pero su densidad seguirá siendo la misma. Junto con la densidad electrónica, será también constante la presión de la materia que,

como antes, viene determinada esencialmente por la presión del gas electrónico; en efecto, la sustitución de (108.4) en (108.3) da:

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3} \quad (108.5)$$

Así seguirán las cosas hasta que todos los núcleos hayan capturado cada uno un electrón.

Para densidades y presiones todavía más elevadas, tendrán lugar más capturas de electrones por los núcleos acompañadas de una disminución mayor de la carga de estos últimos. Al final, los núcleos, que contienen un número excesivo de neutrones, se convertirán en inestables y se desintegrarán. Para una densidad $\rho \sim 3 \cdot 10^{11} \text{ g/cm}^3$ (y una presión $P \sim 10^{24} \text{ atm}$) los neutrones comienzan a predominar en número sobre los electrones, y ya cuando $\rho \sim 10^{12} \text{ g/cm}^3$ pasan a predominar también por la presión que determinan. Comienza aquí el intervalo de densidades en el que la materia se puede considerar, en esencia, como un gas de Fermi neutrónico degenerado con una pequeña adición de electrones y de diferentes núcleos cuya concentración viene determinada por las condiciones de equilibrio de las correspondientes reacciones nucleares. La ecuación de estado de la materia en dicho intervalo es

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_n^{8/3}} \rho^{5/3} \quad (108.6)$$

donde m_n es la masa del neutrón.

Finalmente, para densidades $\rho \gg 6 \cdot 10^{15} \text{ g/cm}^3$ el gas neutrónico degenerado se comporta como ultrarrelativista y la ecuación de estado se determinará por la fórmula

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m_n} \right)^{4/3}. \quad (108.7)$$

Sin embargo, no hay que perder de vista que para densidades del orden de la densidad de la materia nuclear cobran importancia las fuerzas nucleares específicas (interacción fuerte de los nucleones). En este dominio de valores de la densidad, la fórmula (108.7) puede tener tan sólo un sentido cualitativo. En el estado actual de nuestros conocimientos acerca de las interacciones fuertes, es imposible llegar a conclusiones definidas acerca del estado de la materia cuando las densidades alcanzan valores considerablemente mayores que el de la materia nuclear. Advertimos solamente que, en dicho dominio, hay que esperar que intervengan también otras partículas además de los neutrones. Dado que las partículas de cada especie

ocupan su propia sucesión de estados, la transformación de los neutrones en otras partículas puede resultar termodinámicamente ventajosa como consecuencia de la disminución de la energía límite de la distribución de Fermi de los neutrones.

§ 109. Equilibrio de los cuerpos de gran masa

Consideremos un cuerpo de masa muy grande cuyas partes se mantienen juntas por las fuerzas de atracción gravitatoria. Cuerpos reales de gran masa los conocemos en forma de estrellas, que emiten continuamente energía y que en modo alguno se encuentran en un estado de equilibrio térmico. Sin embargo, posee un interés fundamental el estudio del equilibrio de un cuerpo cuya masa es muy grande. Prescindiremos en este caso de la influencia de la temperatura sobre la ecuación de estado, es decir, consideraremos un cuerpo que se encuentra en el cero absoluto (cuerpo « frío »). Dado que, en condiciones reales, la temperatura de la superficie exterior es mucho más baja que la temperatura interna, la consideración de un cuerpo con una temperatura constante diferente de cero carece en cualquier caso de sentido físico.

Además, supondremos que el cuerpo no gira; entonces, cuando se encuentre en equilibrio tendrá forma esférica y la distribución de densidad en él presentará simetría central.

La distribución de equilibrio de la densidad (y de las otras magnitudes termodinámicas) en el cuerpo vendrá determinada por las siguientes ecuaciones. El potencial gravitatorio newtoniano ϕ satisface la ecuación diferencial

$$\Delta\phi = 4\pi G\rho,$$

donde ρ es la densidad de la materia y G es la constante gravitatoria newtoniana; en el caso de simetría central, tenemos:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = 4\pi G\rho. \quad (109.1)$$

Además, en el equilibrio térmico debe cumplirse la condición (25.2); en un campo gravitatorio la energía potencial de una partícula de masa m' es $m'\phi$, de modo que tenemos:

$$\mu + m'\phi = \text{const} \quad (109.2)$$

igualdad en la que m' es la masa de una partícula del cuerpo y hemos prescindido para simplificar del subíndice cero en el potencial químico de la materia en ausencia

de campo. Despejando en (109.2) ϕ en función de μ y substituyendo en la ecuación (109.1), podemos escribir esta última en la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -4\pi m' G_0. \quad (109.3)$$

Al aumentar la masa del cuerpo gravitante aumenta también, claro está, su densidad media (este hecho se verá confirmado por los cálculos que siguen). Por ello y por lo expuesto en el párrafo anterior, para una masa total M del cuerpo suficientemente grande, se puede considerar la materia que lo constituye como un gas electrónico de Fermi degenerado — no relativista al principio, y, luego, para masas todavía mayores, relativista.

El potencial químico de un gas electrónico degenerado no-relativista está ligado con la densidad del cuerpo por la igualdad

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}} \varrho^{2/3} \quad (109.4)$$

(fórmula (56.3), en la que se ha hecho $\varrho = m'N/V$; m' es la masa que corresponde a un electrón, m_e , la masa del electrón). Despejando de aquí ϱ en función de μ y substituyendo en (109.3), obtendremos la ecuación siguiente *:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^{3/2}, \quad \lambda = \frac{2^{7/2} m_e^{3/2} m'^2 G}{3\pi\hbar^3}. \quad (109.5)$$

Las soluciones de esta ecuación que tienen sentido físico no pueden tener singularidades en el origen de coordenadas: $\mu \rightarrow \text{const}$ para $r \rightarrow 0$. Esto conduce automáticamente a la condición relativa a la derivada primera

$$\frac{d\mu}{dr} = 0 \text{ para } r = 0. \quad (109.6)$$

* Es fácil ver que para un gas eléctricamente neutro constituido por electrones y núcleos atómicos, la condición de equilibrio se puede escribir en la forma (109.2), con el potencial químico de los electrones en vez de μ y con la masa correspondiente a un electrón en vez de m' . En efecto, al deducir esta condición de equilibrio (§ 25) se consideró el paso de una cantidad infinitamente pequeña de materia de un lugar a otro. Pero en un gas formado por partículas cargadas de ambos signos, hay que imaginar este paso como el correspondiente a una cierta cantidad de materia neutra (es decir, de electrones y de núcleos a la vez). La separación de cargas de ambos signos es energéticamente muy desventajosa, debido a que aparecen entonces campos eléctricos muy intensos. Por ello, obtendremos la ecuación de equilibrio en la forma

$$\mu_{nuc} + Z\mu_{el} + (m_{nuc} + Zm_{el})\phi = 0$$

(a cada núcleo corresponden Z electrones). Debido a que la masa de los núcleos es muy grande (comparada con la masa de los electrones) su potencial químico es muy pequeño comparado con μ_{el} . Prescindiendo de μ_{nuc} y dividiendo la ecuación por Z , se obtendrá:

$$\mu_{el} + m'\phi = 0.$$

Si se toma para la masa atómica de los núcleos aproximadamente el doble de su número atómico, se puede hacer m' igual al doble de la masa del protón ($m' = 2m_p$).

como se sigue inmediatamente de la ecuación (109.5) después de integrar respecto de r :

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2} \int_0^r r^2 \mu^{3/2} dr.$$

Se pueden obtener ya toda una serie de importantes resultados aplicando a la ecuación (109.5) simples consideraciones de dimensión. Las soluciones de la ecuación (109.5) contienen solamente dos parámetros constantes — la constante λ y, por ejemplo, el radio del cuerpo, R —, cuyo valor determina únicamente la solución. A partir de estas dos cantidades se puede formar una única cantidad cuyas dimensiones sean las de una longitud (el propio radio R) y una cantidad con las dimensiones de una energía: $1/(\lambda^2 R^4)$ (la constante λ tiene las dimensiones cm^{-2} $\text{erg}^{-1/2}$). Es claro, por lo tanto, que la función $\mu(r)$ debe ser de la forma

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (109.7)$$

donde f es una cierta función que depende solamente de la razón sin dimensiones r/R . Dado que la densidad ϱ es proporcional a $\mu^{3/2}$, la distribución de densidad debe tener la forma

$$\varrho(r) = \frac{\text{const}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Así, pues, al variar las dimensiones de la esfera, la distribución de densidad en la misma cambia según una ley de semejanza, de manera que la densidad en puntos homólogos es inversamente proporcional a R^6 . En particular, la densidad media de la esfera será inversamente proporcional a R^6 :

$$\bar{\varrho} \propto \frac{1}{R^6}.$$

Por consiguiente, la masa total M del cuerpo es, en cambio, inversamente proporcional al cubo del radio:

$$M \propto \frac{1}{R^3}.$$

Estas dos relaciones se pueden escribir también en la forma

$$R \propto M^{-1/3}, \quad \varrho \propto M^2. \quad (109.8)$$

Las dimensiones de una esfera en equilibrio, por lo tanto, son inversamente proporcionales a la raíz cúbica de su masa total y la densidad media es proporcional al cuadrado de la misma. Esto último confirma la hipótesis, hecha más arriba, según la cual la densidad del cuerpo gravitante crece al aumentar su masa.

El hecho de que una esfera gravitante formada por un gas de Fermi degenerado no-relativista puede encontrarse en equilibrio, cualquiera que sea el valor de la masa total M , se podría haber previsto en virtud de las siguientes consideraciones cualitativas. La energía cinética total de las partículas de un tal cuerpo es proporcional a $N(N/V)^{1/3}$ [véase (56.6)], o bien, lo que es lo mismo, a $M^{1/3}/R^2$ y la energía gravitatoria del gas en conjunto es negativa y proporcional a M^2/R . La suma de dos expresiones de este tipo puede tener un mínimo (como función de R) cualquiera que sea M , siendo $R \sim M^{-1/3}$.

Substituyendo (109.7) en (109.5) e introduciendo la variable sin dimensiones $\xi = r/R$, encontramos que la función $f(\xi)$ satisface la ecuación

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^{3/2} \quad (109.9)$$

con las condiciones de contorno $f'(0) = 0$, $f(1) = 0$. Esta ecuación no se puede resolver en forma analítica y debe integrarse numéricamente. Resulta así en particular

$$f(0) = 178,2, \quad f'(1) = -132,4.$$

Mediante estos valores numéricos es fácil determinar el valor de la constante MR^3 . Multiplicando la ecuación (109.1) por r^2 e integrando respecto de r entre 0 y R , obtendremos:

$$GM = R^2 \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r=R} = -\frac{R^2}{m'} \frac{d\mu}{dr} \Big|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\lambda^2 R^3}$$

de donde *

$$MR^3 = 91,9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_e^3 m'^5}. \quad (109.10)$$

* En el párrafo anterior vimos que la materia se puede considerar como un gas electrónico degenerado no relativista para densidades $\rho \gg 20 Z^2 g/cm^3$. Si a la densidad media de la esfera considerada se impone que cumpla esta desigualdad, se encuentra para su masa la condición

$$M \gg 5,10^{-3} Z \odot$$

donde $\odot = 2 \cdot 10^{33} g$ es la masa del Sol y m' se ha tomado igual al doble de la masa del protón. A estas masas corresponden radios menores que $5 \cdot 10^4 Z^{-1/3}$ km.

Como referencia, indicaremos que para $m' = 2 m_p$ es

$$MR^3 = 1,40 \cdot 10^{60} g/cm^3$$

Finalmente, para la razón de la densidad en el centro $\varrho(0)$ a la densidad media es fácil hallar

$$\frac{\varrho(0)}{\bar{\varrho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5,99. \quad (109.11)$$

En la figura 51 (curva I) se representa gráficamente la razón $\varrho(r)/\varrho(0)$ como función de r/R .

Pasemos ahora a estudiar el equilibrio de una esfera constituida por un gas electrónico ultrarrelativista degenerado. La energía cinética total de las partículas de este gas es proporcional a $N(N/V)^{1/3}$ [véase (58.3)] o bien, de otra manera, a $M^{4/3}/R$; su energía gravitatoria, en cambio, es proporcional a M^2/R . Por lo tanto, ambas magnitudes dependen de R de la misma manera y su suma tendrá también la forma $\text{const} \cdot R^{-1}$. De aquí se sigue que el cuerpo en ningún caso podrá encontrarse en equilibrio: si $\text{const} > 0$, tenderá a expandirse (hasta que el gas llegue a ser no-relativista); si, en cambio, $\text{const} < 0$, la disminución de la energía total corresponderá a un tendencia de R a cero, es decir, el cuerpo se contraerá infinitamente. Sólo en el caso particular en que $\text{const} = 0$ el cuerpo puede encontrarse en equilibrio, siendo éste un equilibrio indiferente, con dimensiones arbitrarias de R .

Estas consideraciones cualitativas se ven plenamente confirmadas, claro está, por un análisis cuantitativo exacto. El potencial químico del gas relativista considerado está ligado con la densidad por [véase (58.2)]

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{\varrho}{m'} \right)^{1/3} \quad (109.12)$$

En vez de la ecuación (109.5), obtenemos:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi c^3 \hbar^3}. \quad (109.13)$$

Teniendo en cuenta que λ tiene ahora las dimensiones $\text{erg}^{-2} \text{cm}^{-2}$, se encuentra que el potencial químico, como función de r , debe tener la forma

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (109.14)$$

y la distribución de densidad es

$$\varrho(r) = \frac{\text{const}}{R^3} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Así, pues, la densidad media será en este caso inversamente proporcional a R^3 y la masa total $M \sim R^3\bar{\rho}$ resulta ser una constante independiente de las dimensiones de la esfera:

$$\bar{\rho} \propto \frac{1}{R^3}, \quad M = \text{const} \equiv M_0. \quad (109.15)$$

M_0 es el único valor de la masa para el que es posible el equilibrio; para $M > M_0$ el cuerpo tenderá a contraerse infinitamente, y para $M < M_0$, se expandirá.

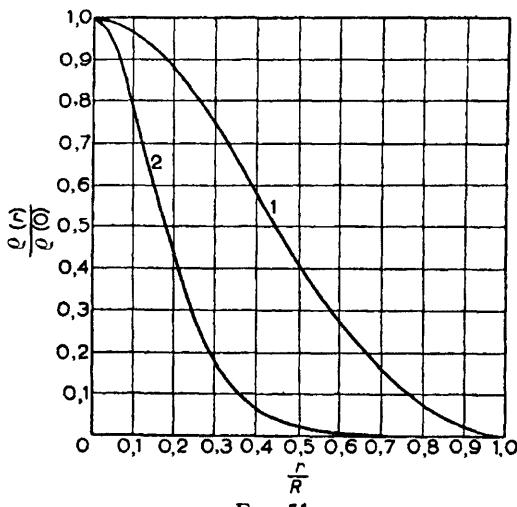


FIG. 51

Para un cálculo exacto de la « masa crítica » M_0 es necesario efectuar la integración numérica de la ecuación

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^3, \quad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0, \quad (109.16)$$

a la que satisface la función $f(\xi)$ de (109.14). Se obtiene ahora:

$$f(0) = 6.897, \quad f'(1) = -2.018.$$

Para la masa total se encuentra:

$$GM_0 = R^2 \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m' \sqrt{\lambda}},$$

de donde

$$M_0 = \frac{3,1}{m'^2} \left(\frac{\hbar c}{G} \right)^{3/2}. \quad (109.17)$$

Haciendo m' igual al doble de la masa del protón, obtendremos $M_0 = 1,45 \odot$. Finalmente, la razón de la densidad en el centro a la densidad media es igual a

$$\frac{\varrho(0)}{\bar{\varrho}} = -\frac{f^3(0)}{3f'(1)} = 54,2.$$

En la figura 51 (curva 2) se representa gráficamente $\varrho(r)/\varrho(0)$ en función de r/R para el caso ultrarrelativista.

Los resultados obtenidos para la dependencia entre la masa y el radio de un cuerpo esférico «frío» en equilibrio se puede representar, en todo el intervalo de variación de R , como una curva única que determina la función $M = M(R)$. Para grandes valores de R (y, por lo tanto, pequeñas densidades del cuerpo), el gas electrónico se puede considerar como no-relativista y la función $M(R)$ decrece según la ley $M \sim R^{-3}$. En cambio, para valores de R suficientemente pequeños, la densidad es tan grande que se presenta el caso ultrarrelativista y la función $M(R)$ posee un valor casi constante (igual a M_0 ; rigurosamente hablando, $M(R) \rightarrow M_0$ para $R \rightarrow 0$). En la figura 52 se ha representado la curva $M = M(R)$ calculada con $m' = 2m_p$ *. Hay que hacer notar que el valor límite $1,45 \odot$ se alcanza tan sólo de manera muy lenta; esto se debe al hecho de que la densidad disminuye rápidamente a medida que nos apartamos del centro del cuerpo; por ello, el gas puede ser ya ultrarrelativista cerca del centro y, a la vez, no-relativista en una parte considerable de su volumen. Observemos también que la parte inicial de la curva (valores de R excesivamente pequeños) no tiene una significación física real. En efecto, para radios suficientemente pequeños, la densidad llega a ser tan grande que en la materia comienzan a producirse reacciones nucleares. La presión crecerá entonces, al aumentar la densidad, más lentamente que $\varrho^{1/3}$ y con una tal ecuación de estado es totalmente imposible cualquier equilibrio **.

* La construcción de la parte intermedia de la curva se efectúa por integración numérica de la ecuación (109.3) con la ecuación de estado exacta del gas degenerado, es decir, con un potencial químico ligado con la densidad por la relación

$$\varrho = \frac{m'}{3\pi^2 \hbar^3} p_0^3 = \frac{m'}{3\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\mu^2}{c^2} - m_e^2 c^2 \right)^{3/2},$$

donde p_0 es el impulso límite de Fermi.

** Si el potencial químico es proporcional a una potencia de la densidad $\mu \sim \varrho^n$ (y, de acuerdo con esto, $P \sim \varrho^{n+1}$), la energía interna del cuerpo será proporcional a $V\varrho^{n+1}$, o, de otra manera, a M^{n+1}/R^{3n} ; la energía gravitatoria, en cambio, es como antes proporcional a $-M^2/R$. Es fácil ver que para $n < 1/3$, la suma de estas dos expresiones, como función de R , presenta, sí, un extremo, pero éste resulta ser un máximo, no un mínimo.

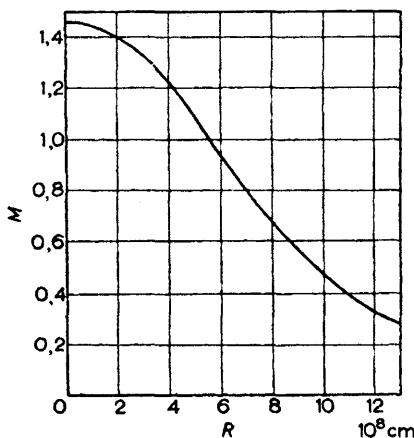


FIG. 52

Finalmente, esta curva carece también de sentido para valores demasiado grandes de R (y pequeños de M); conforme se indicó ya (véase la nota de la página 399), en este intervalo deja de ser aplicable la ecuación de estado de la materia utilizada por nosotros. En relación con esto hay que señalar que existe un límite superior para las dimensiones que puede alcanzar en general un cuerpo «frío». En efecto, a grandes dimensiones del cuerpo corresponden en la curva de la figura 52 masas pequeñas y una pequeña densidad de la materia. Pero cuando las densidades llegan a ser suficientemente pequeñas, la materia se encuentra en su estado «atómico» ordinario y, para las temperaturas que nos interesan, será un sólido. Las dimensiones de un cuerpo constituido por esta materia disminuirán, evidentemente, cuando se sigue disminuyendo su masa, y no aumentarán, como en la figura 52. La verdadera curva $R = R(M)$, por consiguiente, debe tener un máximo para un cierto valor de M .

Es fácil determinar el orden de magnitud del valor máximo del radio, observando que debe corresponder a una densidad a la que cobra importancia la interacción de los electrones con los núcleos, es decir, para

$$\nu \sim \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 m' Z^2$$

[véase (108.1)]. Combinando esta relación con la igualdad (109.10), obtendremos:

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_p}{m' Z^{1/3}} \text{ km.} \quad (109.18)$$

§ 110. Energía de un cuerpo gravitante

La energía potencial gravitatoria de un cuerpo E_{gr} se determina, como es sabido, por la integral

$$E_{\text{gr}} = \frac{1}{2} \int \varrho \phi \, dV, \quad (110.1)$$

extendida a todo el volumen del mismo. Para nosotros, sin embargo, será más conveniente partir de otra representación de esta cantidad, representación que se puede obtener de la siguiente manera. Imaginemos que el cuerpo se va «formando» gradualmente con materia que «se trae» del infinito. Sea $M(r)$ la masa de materia contenida dentro de una esfera de radio r . Supongamos que hemos «traído» ya desde el infinito la masa $M(r)$ correspondiente a un determinado valor de r ; entonces, el trabajo necesario para «llover» al cuerpo una masa adicional $dM(r)$ es igual a la energía potencial de esta masa (distribuida en forma de estrato esférico de radio r y grosor dr), en el campo de la masa $M(r)$, es decir,

$$-\frac{GM(r) dM(r)}{r}.$$

En consecuencia, la energía gravitatoria total de una esfera de radio R es

$$E_{\text{gr}} = -G \int \frac{M(r) dM(r)}{r}. \quad (110.2)$$

Derivando la condición de equilibrio (109.2), se obtendrá:

$$v \frac{dP}{dr} + m' \frac{d\phi}{dr} = 0$$

(la derivación debe efectuarse suponiendo constante la temperatura, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ es el volumen correspondiente a una partícula). La derivada $-d\phi/dr$ es la fuerza de atracción que actúa sobre la unidad de masa a la distancia r del centro; es igual a $-GM(r)/r^2$. Introduciendo también la densidad $\varrho = m'/v$, obtenemos:

$$\frac{1}{\varrho} \frac{dP}{dr} = - \frac{GM(r)}{r^2}. \quad (110.3)$$

De acuerdo con esta ecuación, substituiremos en (110.2) — $GM(r)/r = (r/\rho)(dP/dr)$, escribiendo $dM(r)$ en la forma $\rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr$:

$$E_{\text{gr}} = 4\pi \int_0^R r^3 \frac{dP}{dr} dr,$$

y, finalmente, integrando por partes [teniendo en cuenta que en la superficie del cuerpo es $P(R) = 0$ y que $r^3 P \rightarrow 0$ para $r \rightarrow 0$], resulta:

$$E_{\text{gr}} = -12\pi \int_0^R Pr^2 dr$$

o bien, en definitiva:

$$E_{\text{gr}} = -3 \int P dV. \quad (110.4)$$

De esta manera, la energía gravitatoria de un cuerpo en equilibrio se puede expresar como integral de su presión extendida al volumen del mismo.

Aplicemos esta fórmula a los cuerpos constituidos por un gas de Fermi degenerado que se consideraron en el párrafo anterior. Efectuaremos el cálculo de manera general, admitiendo que el potencial químico de la materia es proporcional a una cierta potencia de su densidad:

$$\mu = K\rho^n. \quad (110.5)$$

Teniendo en cuenta que $d\mu = v dP = (m'/\rho) dP$, encontramos para la presión

$$P = \frac{n}{n+1} \frac{K}{m'} \rho^{n+1}. \quad (110.6)$$

En la condición de equilibrio $(\mu/m') + \phi = \text{const}$, la constante del segundo miembro de la igualdad no es sino el potencial en la superficie del cuerpo, donde μ se anula; este potencial es igual a $-GM/R$ [$M = M(R)$ es la masa total del cuerpo], de modo que se puede escribir:

$$\phi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

Substituyendo esta expresión en la integral (110.1) que determina la energía gravitatoria, y utilizando las fórmulas (110.5-6), encontramos que:

$$\begin{aligned} E_{\text{gr}} &= -\frac{1}{2m'} \int \mu \varrho dV - \frac{GM}{2R} \int \varrho dV \\ &= -\frac{K}{2m'} \int \varrho^{n+1} dV - \frac{GM^2}{2R} = -\frac{n+1}{2n} \int P dV - \frac{GM^2}{2R}. \end{aligned}$$

Finalmente, expresando la integral del segundo miembro de la igualdad en función de E_{gr} de acuerdo con (110.4), se obtiene:

$$E_{\text{gr}} = \frac{n+1}{6n} E_{\text{gr}} - \frac{GM^2}{2R},$$

de donde, en definitiva,

$$E_{\text{gr}} = -\frac{3n}{5n-1} \frac{GM^2}{R}. \quad (110.7)$$

De esta manera, la energía gravitatoria del cuerpo se puede expresar mediante una simple fórmula en función de su masa total y de su radio.

Una fórmula análoga se puede obtener también para la energía térmica interna del cuerpo, E . La energía interna, referida a una partícula, es igual a $\mu - Pv$ (para una entropía y una temperatura iguales a cero); por consiguiente, la energía referida a la unidad de volumen es

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\varrho\mu}{m'} - P,$$

o bien, substituyendo aquí (110.5) y (110.6):

$$\frac{K \varrho^{n+1}}{m' n+1} = \frac{P}{n}.$$

La energía térmica interna de todo el cuerpo es, por lo tanto,

$$E = \frac{1}{n} \int P dV = -\frac{1}{3n} E_{\text{gr}} = \frac{1}{5n-1} \frac{GM^2}{R}. \quad (110.8)$$

Finalmente, la energía total del mismo vale

$$E_{\text{tot}} = E + E_{\text{gr}} = -\frac{3n-1}{5n-1} \frac{GM^2}{R}. \quad (110.9)$$

Para un gas degenerado no-relativista, tenemos $n = \frac{5}{3}$ de modo que *

$$E_{\text{gr}} = -\frac{6}{7} \frac{GM^2}{R}, \quad E = \frac{3}{7} \frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{tot}} = -\frac{3}{7} \frac{GM^2}{R}. \quad (110.10)$$

En cambio, en el caso ultrarrelativista se tiene $n = \frac{1}{3}$, con lo cual

$$E_{\text{gr}} = -E = -\frac{3}{2} \frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{tot}} = 0. \quad (110.11)$$

La energía total es en este caso igual a cero, de acuerdo con las consideraciones cualitativas expuestas en el párrafo anterior acerca del equilibrio de un tal cuerpo.

§ 111. Equilibrio de una esfera «neutrónica»

Para un cuerpo de gran masa existen dos posibilidades de estado de equilibrio. Una de ellas corresponde al estado nuclear — electrónico de la materia, como se supuso en las estimaciones cuantitativas del § 109. La otra, en cambio, corresponde a un estado «neutrónico» de la misma, en el que casi todos los electrones han sido capturados por protones y la materia se puede considerar como un gas de neutrones. Para masas suficientemente grandes del cuerpo, la segunda posibilidad debe ser, en cualquier caso, termodinámicamente más ventajosa que la primera. Aunque la transformación de los núcleos y los electrones en neutrones libres supone una importante absorción de energía, sin embargo, para una masa total suficientemente grande del cuerpo, este gasto de energía se verá compensado con mucho por la liberación de energía gravitatoria debida a la disminución de las dimensiones del cuerpo y al aumento de su densidad (véase más adelante).

Veamos ante todo en qué condiciones el estado neutrónico del cuerpo puede corresponder a un equilibrio termodinámico cualquiera (aunque sea metaestable). Para esto partiremos de la condición de equilibrio

$$\mu + m_n \phi = \text{const},$$

* Haremos observar que, en este caso, $2E = -E_{\text{gr}}$, de acuerdo con la teoría del virial, conocida por mecánica, aplicada a un sistema de partículas que interactúan según la ley de Newton (véase Mecánica, § 10).

donde μ es el potencial químico (potencial termodinámico referido a un neutrón), m_n es la masa del neutrón y ϕ es el potencial gravitatorio.

Dado que la presión debe ser igual a cero en la superficie del cuerpo, es claro que en un cierto estrato externo la materia tendrá una presión y una densidad pequeñas, y, por consiguiente, se encontrará en un estado nuclear-electrónico. Aunque el grosor de una tal «capa» puede resultar también comparable con el radio del «núcleo» neutrónico compacto, con todo, debido a la relativamente menor densidad de aquélla, su masa total se puede considerar pequeña comparada con la masa del núcleo *.

Compararemos los valores $\mu + m_n\phi$ en dos puntos: en el núcleo compacto, cerca de su frontera, y cerca de la frontera exterior de la capa. El potencial gravitatorio en estos puntos se puede considerar igual a $-GM/R$ y a $-GM/R'$, donde R y R' son el radio del núcleo y de la capa y M la masa del núcleo, que coincide, dentro de nuestra aproximación, con la masa total del cuerpo. En cuanto al potencial químico, en ambos casos viene determinado esencialmente por la energía interna (energía de enlace) de las correspondientes partículas, que es grande comparada con su energía térmica. Por ello, la diferencia de ambos potenciales químicos se puede tomar igual, simplemente, a la diferencia entre la energía en reposo del átomo neutro (es decir, del núcleo y de los Z electrones) por unidad de masa atómica y la energía en reposo del neutrón; designemos esta cantidad por Δ^{**} . De esta manera, igualando los valores de $\mu + m_n\phi$ en los dos puntos considerados, obtenremos:

$$m_n MG \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) = \Delta.$$

Vemos así que, cualquiera que sea el radio R' , la masa y el radio del núcleo neutrónico deben satisfacer en cualquier caso la desigualdad

$$\frac{m_n MG}{R} > \Delta. \quad (111.1)$$

Por otra parte, aplicando los resultados del § 109 a un cuerpo esférico formado por un gas neutrónico (no-relativista) degenerado, encontramos que M y R están ligados entre sí por la relación

$$MR^3 = 91.9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_n^8} = 7.2 \cdot 10^{51} \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \quad (111.2)$$

* No existe, por supuesto, ninguna frontera bien definida entre el «núcleo» y la «capa» de modo que el paso de uno a otra tiene lugar de manera continua.

** Δ/c^2 no es sino la diferencia de los «coeficientes de empaquetamiento» del núcleo y del neutrón multiplicada por la unidad nuclear de masa.

[la fórmula (109.10), en la que hay que substituir m_e y m' por m_n]. Despejando de aquí R en función de M y substituyendo en (111.1), se obtiene una desigualdad para M . Ésta da, numéricamente:

$$M > \sim 0.2\odot.$$

Así, tomando para Δ el valor del oxígeno, obtenemos $M > 0.17\odot$, para el hierro $M > 0.18\odot$. A tales masas corresponden radios $R < 26$ km.

La desigualdad obtenida determina un límite inferior de las masas por debajo del cual un estado «neutrónico» del cuerpo no puede nunca ser estable. Sin embargo, esta cota no garantiza la completa estabilidad del estado, que puede resultar ser inestable. Para determinar el límite de metaestabilidad hay que comparar las energías totales del cuerpo en ambos estados: el neutrónico y el nuclear-electrónico. Por una parte, el paso de toda la masa M del estado nuclear-electrónico al neutrónico exige un gasto de energía

$$\frac{M}{m_n} \Delta$$

para compensar la energía de enlace de los núcleos. Por otra parte, se produce con ello una liberación de energía a expensas de la contracción del cuerpo; de acuerdo con la fórmula (110.10), esta ganancia de energía es igual a

$$\frac{3GM^2}{7} \left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_e} \right),$$

donde R_n es el radio del cuerpo en el estado neutrónico determinado por la fórmula (110.2) y R_e el radio del mismo en el estado nuclear-electrónico determinado por la fórmula (109.10). Dado que $R_e \gg R_n$, la cantidad $1/R_e$ se puede despreciar y obtenemos la siguiente condición que garantiza la estabilidad completa del estado neutrónico del cuerpo (prescindimos del subíndice en R_n):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta. \quad (111.3)$$

Comparando esta condición con la condición (111.1) y teniendo en cuenta (111.2), vemos que el límite inferior de la masa determinado por la desigualdad (111.3) es $(7/3)^{3/4} = 1.89$ veces mayor que el que se obtiene a partir de (111.2). De esta

manera, la frontera de metaestabilidad del estado neutrónico se encuentra, numéricamente, para una masa

$$M \cong 1\odot$$

(y un radio $R \cong 22$ km) *.

Pasemos ahora a la cuestión de cuál sea el límite superior de los valores de la masa para los que el cuerpo «neutrónico» puede encontrarse en equilibrio. Si aplicáramos los resultados del § 109 [fórmula (109.17), con m_n en vez de m'], obtendríamos para este límite el valor $6\odot$. Sin embargo, estos resultados no son aplicables, en realidad, al presente caso por la siguiente razón. En un gas neutrónico relativista la energía cinética de las partículas es del orden de magnitud de la energía en reposo (o mayor) **. Por consiguiente, deja de ser válida la aplicación de la teoría newtoniana de la gravitación y el cálculo debe efectuarse tomando como base la teoría general de la relatividad. Resulta entonces, conforme veremos a continuación, que el caso ultrarrelativista no se alcanza jamás; por ello, los cálculos deben efectuarse con la ecuación de estado exacta del gas de Fermi degenerado (la ecuación paramétrica deducida en el problema 3 del § 58).

Los cálculos se realizan mediante integración numérica de las ecuaciones de un campo gravitatorio estático central y conducen a los siguientes resultados ***.

El valor límite de la masa de una esfera neutrónica en equilibrio resulta igual a $M_{\max} = 0,76\odot$, alcanzándose este valor ya para un valor finito de su radio (igual a $R_{\min} = 9,42$ km); en la figura 53 se representa gráficamente la dependencia que se obtiene de la masa M con relación al radio R . Por consiguiente, no pueden existir esferas neutrónicas estables de masa mayor o de radio menor. Es necesario señalar que entendemos aquí por M el producto $M = Nm_n$, donde N es el número total de partículas (de neutrones) en la esfera. Esta cantidad no coincide con la masa gravitatoria del cuerpo M_{gr} , que determina el campo gravitatorio creado por él en el espacio en torno. Gracias al «defecto de masa gravitatoria», en los estados estables siempre es $M_{gr} < M$ (en particular, para $R = R_{\min}$ es $M_{gr} = 0,95 M$) †.

Se plantea la cuestión de cómo se comporta un cuerpo esférico cuya masa es mayor que M_{\max} . Es claro desde luego que un tal cuerpo debe tender a contraerse

* La densidad media del cuerpo es entonces igual a $1,4 \cdot 10^{18}$ g/cm³, de modo que el gas neutrónico se puede, en efecto, considerar aun como no relativista y vale todavía emplear las fórmulas que hemos aplicado.

** En un gas electrónico relativista, en cambio, la energía cinética de las partículas es comparable con la energía en reposo de los electrones, pero de todas formas aun pequeña comparada con la energía en reposo de los núcleos, que constituyen la mayor parte de la masa de la materia.

*** Para los detalles del cálculo, remitimos al artículo original de J. OPPENHEIMER, G. VOLKOFF, Phys. Rev. 55, 374 (1939).

† El punto $R = R_{\min}$ en la fig. 53 es, en realidad, un máximo de la curva $M = M(R)$. Esta curva se prolonga más allá de este máximo en forma de espiral convergente que se acerca de manera asintótica a un determinado centro. La densidad en el centro de la esfera es un parámetro que crece con monotonía a lo largo de esta curva y tiende a infinito para la esfera correspondiente al punto límite de la espiral (véase N. A. DMITRIEV, S. A. JOLIN, *Voprosy kosmogonii* (*Problemas de Cosmogonía*), vol. 9, 1963). Toda la parte de la curva para $R < R_{\min}$, sin embargo, no corresponde a un estado estable de la esfera.

infinitamente (éste es el llamado *colapso gravitatorio*). Aclarar el carácter y la marcha de este proceso exige investigar las soluciones no estacionarias de las ecuaciones de la gravitación. Esto se puede llevar a cabo de forma analítica tan sólo para el caso más simple, el de la «materia en polvo», cuya ecuación de estado es $P = 0$. Aunque este modelo de la materia, evidentemente, es inadecuado en los estadios últimos de la contracción, con todo, la solución de este problema da también, al parecer, una representación correcta del carácter del proceso para el caso general de la ecuación de estado exacta. El resultado a que se llega es que, desde el punto de vista de un observador alejado (sistema de referencia galileano en el infinito), la esfera se contrae de modo que su radio se acerca asintóticamente, para $t \rightarrow \infty$, al valor $2M_{\text{gr}}G/c^2$ (radio gravitatorio del cuerpo). En cambio, en el sistema de referencia acompañante, al tiempo infinito del observador exterior corresponde un instante finito del tiempo propio, pasado el cual la materia, en su «caída» hacia dentro, alcanza el centro — de nuevo al cabo de un intervalo finito de tiempo propio *.

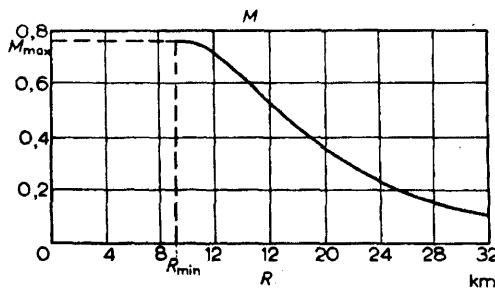


FIG. 53

Hay que observar que la posibilidad en principio de un colapso gravitatorio, inevitable (en el modelo considerado de cuerpo esférico) para $M > M_{\text{máx}}$, no está limitada, en realidad, a grandes masas. El estado de «colapso» existe también para una masa cualquiera, pero cuando $M < M_{\text{máx}}$ éste queda separado del estado de equilibrio estático por una barrera energética muy alta **

* Para los detalles remitimos al artículo original de J. OPPENHEIMER, H. SNYDER, Phys. Rev. **56**, 455 (1939). Véase también Teoría de los campos, problema 5 del § 97 y el artículo de E. M. LIFSHITS e I. M. JALATNIKOV. ZhETF, **39**, 149 (1960).

** Véase IA. B. ZEL'DOVICH, ZhETF, **42**, 641 (1962).

CAPÍTULO 12

FLUCTUACIONES

§ 112. Distribución de Gauss

Muchas veces se ha subrayado ya, que las magnitudes físicas que caracterizan un cuerpo macroscópico que se encuentra en equilibrio son iguales, con una aproximación muy grande, a sus valores medios prácticamente siempre. Sin embargo, aunque pequeñas, se producen desviaciones respecto de los valores medios (como suele decirse, los valores de dichas magnitudes fluctúan) y se plantea el problema de hallar la distribución de probabilidades de estas desviaciones.

Consideremos un sistema aislado cualquiera y sea x una magnitud física característica del sistema en conjunto o de una de sus partes (en el primer caso, claro está, x no debe ser una magnitud que se conserva rigurosamente constante para el sistema aislado, como, por ejemplo, su energía). En lo que sigue convendrá suponer que de x se ha restado ya el valor medio \bar{x} , de modo que a continuación se supone siempre que $\bar{x} = 0$.

Los razonamientos expuestos en el § 7 demostraron que si, de manera formal, se considera la entropía de un sistema como función de los valores exactos de las energías de los subsistemas, la función e^S dará la distribución de probabilidades para estas energías [fórmula (7.17)]. Sin embargo, es fácil advertir que en dichos razonamientos no se utilizaron ninguna de las propiedades específicas de la energía. Por ello, los mismos razonamientos conducirán al resultado de que la probabilidad de que la magnitud x tome valores en el intervalo entre x y $x+dx$ es proporcional a $e^{S(x)}$, donde $S(x)$ es la entropía considerada formalmente como función del valor exacto x . Designando por $w(x) dx$ dicha probabilidad, tendremos *:

$$w(x) = \text{const. } e^{S(x)} \quad (112.1)$$

Antes de pasar al análisis de esta fórmula, parémonos a considerar la cuestión de cuáles son sus límites de aplicabilidad. Todos los razonamientos que condujeron a la fórmula (112.1) suponen implícitamente que la magnitud x se comporta clásica-

* Esta fórmula fue aplicada por primera vez al estudio de las fluctuaciones por A. EINSTEIN, 1910.

mente *. Por lo tanto, hay que hallar una condición que permita prescindir de los efectos cuánticos.

Como se sabe por mecánica cuántica, entre las indeterminaciones cuánticas de la energía y de cualquier magnitud x existe la relación

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x},$$

donde \dot{x} es la velocidad clásica de cambio de la magnitud x **.

Sea τ el tiempo que caracteriza la velocidad con que cambia la magnitud que nos interesa, x , magnitud cuyo valor no es el de equilibrio ***; entonces $\dot{x} \sim x/\tau$, de modo que

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar x / \tau.$$

Es claro que sólo cabe hablar de un determinado valor de la magnitud x si se cumple la condición de que su indeterminación cuántica sea pequeña: $\Delta x \ll x$, de donde

$$\Delta E \gg \hbar / \tau.$$

De esta manera, la indeterminación cuántica de la energía debe ser grande comparada con \hbar/τ . Por lo tanto, la entropía del sistema tendrá entonces una indeterminación

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

Para que la fórmula (112.1) tenga una significación real es necesario, evidentemente, que la imprecisión de la entropía sea pequeña comparada con la unidad:

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau}, \quad \tau \gg \frac{\hbar}{T} \quad (112.2)$$

Ésta es precisamente la condición buscada. Para temperaturas demasiado bajas o para variaciones demasiado rápidas de la magnitud x (τ demasiado pequeño) es imposible estudiar las fluctuaciones termodinámicamente y pasan al primer plano las fluctuaciones puramente cuánticas.

* Esto no significa, naturalmente, que todo el sistema deba ser clásico. Otras magnitudes relativas al mismo (x aparte) pueden poseer un carácter cuántico.

** Véase Mecánica cuántica, § 16.

*** El tiempo τ puede no coincidir con el tiempo de relajación para el establecimiento del equilibrio respecto de la magnitud x , y ser menor que éste si dicha magnitud se acerca a \bar{x} experimentando a la vez oscilaciones. Así, si se trata de la variación de la presión en una pequeña parte de un cuerpo (con dimensiones lineales $\sim a$), τ será del orden de magnitud del período de las vibraciones acústicas con longitud de onda $\lambda \sim a$, es decir, $\tau \sim a/c$, donde c es la velocidad del sonido.

Volvamos a la fórmula (112.1). La entropía S tiene un máximo para $x = \tilde{x} = 0$. Por consiguiente,

$$\frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \Big|_{x=0} < 0.$$

La cantidad x es muy pequeña en las fluctuaciones. Desarrollando $S(x)$ en serie de potencias de x y limitándonos al término de segundo orden, obtendremos:

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2}x^2$$

donde β es una constante positiva. Substituyendo en (112.1), se obtiene la distribución de probabilidades en la forma

$$w(x) dx = Ae^{-\beta x^2/2} dx.$$

La constante de normalización A se determina por la condición

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/2} dx = 1.$$

Aunque aquí utilizamos para $w(x)$ la expresión relativa a valores de x pequeños, sin embargo, y teniendo en cuenta la rápida disminución del integrando al aumentar $|x|$, el dominio de integración se puede extender a todos los valores entre $-\infty$ y $+\infty$. Calculando la integral, se obtiene $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Así, pues, la distribución de probabilidades para los diferentes valores de la fluctuación x viene determinada por la fórmula

$$w(x) dx = \sqrt{\left(\frac{\beta}{2\pi}\right)} e^{-\beta x^2/2} dx. \quad (112.3)$$

Una distribución de este tipo se llama *distribución de Gauss*. Tiene un máximo para $x = 0$ y disminuye rápidamente a ambos lados de manera simétrica cuando aumenta $|x|$.

El cuadrado medio de la fluctuación es igual a

$$\bar{x^2} = \sqrt{\left(\frac{\beta}{2\pi}\right)} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2/2} dx = \frac{1}{\beta}. \quad (112.4)$$

De esta manera $\beta = 1/\bar{x}^2$ y podemos escribir la distribución de Gauss en la forma

$$w(x) dx = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\bar{x}^2)}} \exp(-x^2/2\bar{x}^2) dx. \quad (112.5)$$

Como debía ser, $w(x)$ presenta un máximo tanto más pronunciado cuanto menor es \bar{x}^2 .

Cuando se conoce el cuadrado medio \bar{x}^2 , se puede hallar la cantidad análoga para cualquier función $\phi(x)$. Dado que x es pequeño, se tiene

$$\Delta\phi = \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=0} x,$$

de donde

$$\overline{\Delta\phi^2} = \left(\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=0} \right)^2 \bar{x}^2. \quad (112.6)$$

§ 113. Distribución de Gauss para varias magnitudes

En el párrafo que precede, consideramos la probabilidad de la desviación de una magnitud termodinámica cualquiera respecto a su valor medio sin que nos interesen los valores de las otras magnitudes *. De manera análoga se puede determinar la probabilidad de la desviación simultánea de toda una serie de magnitudes termodinámicas con relación a sus valores medios; estas desviaciones las representaremos por x_1, x_2, \dots, x_n .

Introduzcamos la entropía $S(x_1, \dots, x_n)$ como función de las magnitudes consideradas x_1, x_2, \dots, x_n y escribamos la distribución de probabilidades en la forma $w dx_1, \dots dx_n$, con w dado por (112.1). Desarrollemos S en serie de potencias de x_i ; hasta los términos de segundo orden inclusive, la diferencia $S - S_0$ viene dada por una forma cuadrática definida negativa

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n \beta_{ik} x_i x_k.$$

* Esto significa que la función $S(x)$, que utilizamos en el § 112, representaba el máximo valor que puede tomar la entropía para el valor dado de x distinto del de equilibrio.

(es evidente que $\beta_{ik} = \beta_{ki}$). En este párrafo, prescindiremos a partir de aquí del símbolo de sumación, y cuando dos índices se repiten, se entenderá que se suma respecto del mismo (para todos los valores de 1 a n). De esta manera, escribiremos:

$$S - S_0 = -\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k. \quad (113.1)$$

Substituyendo esta expresión en (112.1), se encuentra para la distribución de probabilidades buscada la fórmula

$$w = A e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k}. \quad (113.2)$$

La constante A se determina por la condición de normalización

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k} dx_1 \dots dx_n = 1.$$

Aquí, y por las mismas razones que en el § 112, se puede efectuar la integración respecto de todas las x_i entre los límites de $-\infty$ a $+\infty$. Para calcular esta integral procederemos de la siguiente manera. Apliquemos a las magnitudes x_1, x_2, \dots, x_n una transformación lineal

$$x_i = a_{ik} x_k, \quad (113.3)$$

que reduce la forma cuadrática $\beta_{ik}x_i x_k$ a una suma de cuadrados, $x_i'^2$. Para que sea

$$\beta_{ik}x_i x_k = x_i'^2$$

o bien, escrito de otra manera, para que

$$\beta_{ik}x_i x_k = x_i' x_k' \delta_{ik}$$

(donde δ_{ik} es igual a cero para $i \neq k$ e igual a la unidad para $i = k$), es necesario que los coeficientes a_{ik} de la transformación cumplan las condiciones

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km} = \delta_{lm}.$$

lo que es fácil ver substituyendo (113.3) en $\beta_{ik}x_i x_k$. El determinante, formado por las sumas $a_{il}b_{lk}$, es igual, como es sabido, al producto de los determinantes $|a_{ik}|$ y $|b_{ik}|$, y análogamente para un número mayor de determinantes. Dado que el determinante $|\delta_{ik}| = 1$, de la relación anterior entre β_{ik} y los coeficientes de la transformación (113.3) se sigue que

$$\beta a^2 = 1, \quad (113.4)$$

donde β y a representan los determinantes $|\beta_{ik}|$ y $|a_{ik}|$.

Efectuando la transformación en la integral de normalización, encontramos

$$Aa \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}x_i'^2} dx_1' \dots dx_n' = 1,$$

ya que el jacobiano $\partial(x_1, \dots, x_n)/\partial(x'_1, \dots, x'_n) = a$. Esta integral se descompone ahora en el producto de n integrales; calculándolas y teniendo en cuenta las relaciones (113.4), obtenemos:

$$A = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{\beta}.$$

De esta manera se encuentra finalmente la distribución de Gauss para varias magnitudes en la forma

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right). \quad (113.5)$$

Introduzcamos las magnitudes

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik}x_k \quad (113.6)$$

y determinemos los valores medios de los productos $x_i X_k$:

$$\overline{x_i X_k} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i \beta_{kl} x_k e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k} dx_1 \dots dx_n.$$

Para calcular la integral admitamos por un momento que los valores medios \bar{x}_i son iguales, no a cero, sino a ciertos valores no nulos x_{io} . Entonces en (113.5)

hay que escribir $x_i - x_{i0}$ en vez de x_i , y según la definición de valores medios obtendremos:

$$\bar{x}_i = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i e^{-\frac{1}{2} \beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})} dx_1 \dots dx_n = x_{i0}.$$

Derivando esta igualdad respecto de x_{k0} e igualando luego nuevamente a cero todos los valores x_{i0}, \dots, x_{n0} , obtenemos en el segundo miembro δ_{ik} , y en el primero, precisamente la integral que nos hace falta.

Se obtiene de esta manera:

$$\overline{x_i X_k} = \delta_{ik}. \quad (113.7)$$

Substituyendo aquí (113.6) (y cambiando por conveniencia la notación de los índices), encontraremos:

$$\beta_{im} \overline{x_l x_k} = \delta_{mk}.$$

Multipliquemos los dos miembros de esta igualdad por β_{im}^{-1} (es decir, por la correspondiente componente de la matriz inversa de la β_{im}) y sumemos respecto del índice m :

$$\beta_{im}^{-1} \beta_{ml} \overline{x_l x_k} = \beta_{im}^{-1} \delta_{mk} = \beta_{ik}^{-1}.$$

Pero, por definición de matriz inversa, se tiene $\beta_{im}^{-1} \beta_{ml} = \delta_{il}$, de modo que obtenemos *:

$$\overline{x_i x_k} = \beta_{ik}^{-1}. \quad (113.8)$$

Finalmente, determinemos $\overline{X_i X_k}$. Según (113.6) y (113.7), tenemos $\overline{X_i X_k} = \beta_{il} \overline{x_l X_k} = \beta_{il} \delta_{lk}$, de donde

$$\overline{X_i X_k} = \beta_{ik}. \quad (113.9)$$

* La cantidad

$$\overline{x_i x_k} / (\overline{x_i^2} \overline{x_k^2})^{1/2}$$

se llama *correlación* de las magnitudes x_i y x_k .

Es fácil determinar también la fluctuación cuadrática media de una función cualquiera $f(x_1, \dots, x_n)$ de las magnitudes x_1, x_2, \dots, x_n . Dado que las desviaciones respecto de los valores medios son pequeñas, se tiene $\Delta f = (\partial f / \partial x_i)x_i$; entendemos aquí por $\partial f / \partial x_i$ los valores de las derivadas para $x_1 = 0, \dots, x_n = 0$. De aquí se sigue

$$\overline{(\Delta f)^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} \overline{x_i x_k}$$

o bien, substituyendo (113.8):

$$\overline{(\Delta f)^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} \beta_{ik}^{-1}. \quad (113.10)$$

Si las fluctuaciones de dos magnitudes cualesquiera x_i (llamémoslas x_1 y x_2) son estadísticamente independientes, el valor medio $\bar{x}_1 \bar{x}_2$ es igual al producto de los valores medios \bar{x}_1 y \bar{x}_2 , y dado que cada uno de estos últimos es igual a cero, también se anula $\bar{x}_1 \bar{x}_2$; según (113.8), esto significa que $\beta_{12}^{-1} = 0$. Es fácil ver que en el caso de una distribución de probabilidades gaussiana es válido también el teorema recíproco: si $\bar{x}_1 \bar{x}_2 = 0$ (es decir, si $\beta_{12}^{-1} = 0$), las fluctuaciones de las magnitudes x_1 y x_2 son estadísticamente independientes.

En efecto, la distribución de probabilidades w_{12} para las magnitudes x_1 y x_2 se obtiene integrando la distribución (113.5) respecto de todas las demás x_i ; se obtiene entonces una expresión de la forma

$$w_{12} = \text{const. exp} \left\{ -\frac{\beta_{11}'}{2} x_1^2 - \beta_{12}' x_1 x_2 - \frac{\beta_{22}'}{2} x_2^2 \right\}$$

(en la que los coeficientes β'_{ik} , en general, son diferentes de los correspondientes elementos β_{ik}). Aplicando a esta distribución la fórmula (113.8), se encuentra que $\bar{x}_1 \bar{x}_2 = \beta'_{12}^{-1}$. Si $\bar{x}_1 \bar{x}_2 = 0$, también $\beta'_{12}^{-1} = 0$. Pero para las matrices de segundo orden, la anulación del elemento β'_{12}^{-1} de la matriz inversa significa que también es nulo el elemento β'_{12} de la matriz original *. En consecuencia w_{12} se descompone en el producto de dos distribuciones de Gauss independientes para las magnitudes x_1 y x_2 , lo que indica precisamente su independencia estadística.

* Para una matriz de segundo orden tenemos:

$$\beta_{12}^{-1} = \frac{\beta_{12}}{\beta_{12}^2 - \beta_{11}\beta_{22}}.$$

§ 114. Fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales

Pasemos ahora al cálculo de los cuadrados medios de las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales correspondientes a una pequeña parte de un cuerpo. Esta parte pequeña, por supuesto, debe contener todavía un número suficientemente grande de partículas. Sin embargo, para temperaturas muy bajas esta condición puede resultar más débil que la condición (112.2) que asegura la ausencia supuesta de fluctuaciones cuánticas; en este caso, las dimensiones mínimas admisibles del cuerpo vendrán determinadas precisamente por esta última condición*

Para evitar confusiones hay que subrayar que la cuestión del grado de importancia de las fluctuaciones cuánticas nada tiene que ver con la cuestión de la influencia de los efectos cuánticos sobre las magnitudes termodinámicas (la ecuación de estado) de la materia; las fluctuaciones pueden ser puramente termodinámicas y, al mismo tiempo, la ecuación de estado puede venir determinada por las fórmulas de la mecánica cuántica.

Para magnitudes tales como la energía el volumen, etc., que poseen una significación puramente mecánica junto a su significado termodinámico, el concepto de fluctuaciones es de suyo evidente. Sin embargo, es necesario precisar más este concepto en el caso de aquellas magnitudes, como la entropía y la temperatura, cuya definición está inevitablemente ligada con la consideración del cuerpo durante intervalos finitos de tiempo. Sea, por ejemplo, $S(E, V)$ la entropía de equilibrio de un cuerpo dada en función de su energía y de su volumen (medios). Entenderemos por fluctuación de la entropía el cambio de la función $S(E, V)$ considerada formalmente como función de los valores exactos (que fluctúan) de la energía y del volumen.

Conforme vimos en los párrafos anteriores, la probabilidad w de una fluctuación es proporcional a e^{St} , donde S , es la entropía total del sistema aislado, es decir, de todo el cuerpo en conjunto. Con el mismo resultado se puede escribir que w es proporcional a

$$w \propto e^{\Delta S_t}$$

donde ΔS_t es la variación de la entropía en la fluctuación. Según la fórmula (20.8) tenemos: $\Delta S = -R_{\min}/T_0$, donde R_{\min} es el trabajo mínimo necesario para llevar a cabo de manera reversible una variación dada de las magnitudes termodinámicas de la pequeña parte en cuestión del cuerpo (respecto de la cual las demás partes del mismo representan el papel de « medio »). De esta manera,

* Así, la condición $\tau \gg \hbar/T$ con $\tau \sim a/c$ (véase la nota de la pág. 413) da para las fluctuaciones de la presión:

$$a \gg \hbar c/T.$$

$$w \propto e^{-R_{\min}/T_0}. \quad (114.1)$$

Substituyamos aquí en vez de R_{\min} la expresión

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V,$$

donde ΔE , ΔS , ΔV son las variaciones de la energía, de la entropía y del volumen de la pequeña parte dada del cuerpo en la fluctuación, y T_0 y P_0 la temperatura y la presión del « medio », es decir, los valores (medios) de equilibrio de la temperatura y de la presión del cuerpo. A continuación prescindiremos del índice cero en todas las magnitudes que aparezcan como coeficientes de las fluctuaciones; supondremos siempre que se trata de sus valores de equilibrio. Así, pues, tenemos:

$$w \propto \exp\left\{-(\Delta E - T \Delta S + P \Delta V)/T\right\} \quad (114.2)$$

Obsérvese que, en esta forma, esta expresión es aplicable a una fluctuación cualquiera — tanto si es pequeña como si es apreciable; entendemos aquí por apreciables aquellas fluctuaciones para las que, por ejemplo, ΔE es comparable con la energía de la pequeña parte considerada del cuerpo, pero, claro está, como antes pequeña con relación a la energía del cuerpo en conjunto. En la aplicación a fluctuaciones pequeñas (como suelen ser en general) la fórmula (114.2) conduce a lo que sigue.

Desarrollando ΔE en serie, obtendremos (cf. § 21):

$$\Delta E - T \Delta S + P \Delta V = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right].$$

Esta expresión se puede escribir en la forma

$$\frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right] = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V).$$

como es fácil comprobar. De esta manera, obtenemos la probabilidad (114.2) de la fluctuación en la forma

$$w \propto \exp\left\{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)/2T\right\} \quad (114.3)$$

A partir de esta fórmula general es posible hallar las fluctuaciones de las diferentes magnitudes termodinámicas. Elijamos primero como variables independientes V y T . Entonces

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \frac{C_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

[véase (16.3)]. Substituyendo estas expresiones en el exponente de la fórmula (114.3), se encuentra que los términos con $\Delta V \Delta T$ se reducen entre sí y queda:

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{C_v}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\}. \quad (114.4)$$

Esta expresión se descompone en dos factores que dependen solamente de ΔT o de ΔV . Con otras palabras, las fluctuaciones de la temperatura y del volumen son estadísticamente independientes y, por lo tanto,

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (114.5)$$

Comparando sucesivamente cada uno de los dos factores en que se descompone (114.4), con la fórmula general (112.5) de la distribución de Gauss, encontramos las siguientes expresiones para los cuadrados medios de las fluctuaciones de la temperatura y del volumen:

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{T^2}{C_v}, \quad * \quad (114.6)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (114.7)$$

* Si T se mide en grados, se tiene $\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_v$.

Que estas dos cantidades son positivas queda garantizado por las desigualdades termodinámicas $C_p > 0$ y $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Elijamos ahora como variables independientes en (114.3) P y S . Entonces

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P.$$

Pero según la fórmula $dW = T dS + V dP$ tenemos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S,$$

y por ello

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta S. \quad (114.8)$$

Substituyendo ΔV y ΔT en (114.3), se encuentra:

$$w \propto \exp \left\{ \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p} (\Delta S)^2 \right\}.$$

Al igual que (114.4), esta expresión se descompone en factores que dependen de ΔS y ΔP , respectivamente. Con otras palabras, las fluctuaciones de la entropía y de la presión son estadísticamente independientes * y, por lo tanto,

$$\overline{\Delta S \Delta P} = 0. \quad (114.9)$$

* La independencia estadística de los pares de magnitudes T , V y S , P es a priori evidente por las siguientes consideraciones. Si se elige como magnitudes x_i (en las fórmulas del § 113) $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, las correspondientes magnitudes X_i (véase § 22) son: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$. Pero $x_i X_k = 0$ si $i \neq k$ de acuerdo con la fórmula general (113.7)), de donde se siguen también (114.5) y (114.9).

Para los cuadrados medios de las fluctuaciones de la entropía y de la presión se encuentra:

$$\overline{(\Delta S)^2} = C_p \quad (114.10)$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (114.11)$$

Por las fórmulas obtenidas vemos que los cuadrados medios de las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas aditivas — volumen y entropía — son proporcionales a las dimensiones (al volumen) de aquellas partes del cuerpo a que se refieren. Según esto, la fluctuación cuadrática media de dichas magnitudes es proporcional a la raíz cuadrada del volumen y la fluctuación relativa es inversamente proporcional a esta raíz; todo ello se encuentra completamente de acuerdo con lo afirmado con carácter general en el § 2 [fórmula (2.5)]. En cambio, para magnitudes tales como la temperatura y la presión, ya sus propias fluctuaciones cuadráticas medias son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada del volumen.

La fórmula (114.7) determina la fluctuación del volumen de una parte del cuerpo que contiene un determinado número N de partículas. Dividiendo ambos miembros de la igualdad por N^2 , encontramos la fluctuación del volumen correspondiente a una partícula:

$$\overline{\left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2} = -\frac{T}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (114.12)$$

Esta fluctuación, evidentemente, no puede depender de si consideramos la fluctuación en un volumen constante o para un número constante de partículas. Por ello, a partir de (114.12) se puede hallar la fluctuación del número de partículas que se encuentran en un determinado volumen del cuerpo. Dado que, en estas condiciones, V es una cantidad dada, hay que hacer:

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N.$$

Substituyendo este resultado en (114.12), encontramos:

$$\overline{(\Delta N)^2} = -\frac{TN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (114.13)$$

Para algunos cálculos conviene presentar esta fórmula en otra forma. Observando que la derivada $(\partial V/\partial P)_T$ se supone calculada manteniendo constante N , escribiremos:

$$-\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = N \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{N}{V} \right)_{T,N}.$$

Pero el número de partículas N como función de P , T , V debe, por consideraciones de homogeneidad, tener la forma $N = Vf(P, T)$ (cf. § 24); con otras palabras, N/V es función solamente de P y T y, por lo tanto, es indiferente el que se efectúe el cálculo de la derivada de N/V manteniendo constante N o V , de modo que podemos escribir:

$$\begin{aligned} N \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{N}{V} \right)_{T,N} &= N \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{N}{V} \right)_{T,V} = \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

[hemos utilizado la igualdad $N/V = (\partial P/\partial \mu)_T$, v , que se sigue de la fórmula (24.14) $d\Omega = -V dP = -S dT - N d\mu$]. De esta manera, obtenemos la fórmula siguiente para la fluctuación del número de partículas *:

$$\overline{(\Delta N)^2} = T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (114.14)$$

* Es fácil obtener esta fórmula también directamente a partir de la distribución de Gibbs. De acuerdo con la definición de valores medios, tenemos:

$$\bar{N} = e^{\Omega/T} \sum_N N e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_n N/T}.$$

Derivando esta expresión respecto de μ (para V y T constantes) se obtiene:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{T} e^{\Omega/T} \sum_N \left(N^2 + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_n N/T} = \frac{1}{T} \left(\bar{N}^2 + \bar{N} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right).$$

Pero $\partial \Omega / \partial \mu = -\bar{N}$, de modo que

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{T} (\bar{N}^2 - \bar{N}^2) = \frac{1}{T} \overline{(\Delta N)^2},$$

de donde se sigue de nuevo la fórmula (114.14).

Partiendo de la distribución de Gibbs, hubiera sido posible también obtener expresiones para las fluctuaciones de las otras magnitudes termodinámicas.

Junto con las magnitudes termodinámicas consideradas, un cuerpo se caracteriza también por el impulso \mathbf{P} de su movimiento macroscópico respecto del medio. En un estado de equilibrio no existe ningún movimiento macroscópico, es decir, $\mathbf{P} = 0$. Sin embargo, el movimiento puede aparecer como resultado de una fluctuación; determinemos la probabilidad de ésta. El trabajo mínimo R_{\min} en este caso es igual, simplemente, a la energía cinética del cuerpo:

$$R_{\min} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2},$$

donde M es su masa y $v = \mathbf{P}/M$ es la velocidad del movimiento macroscópico. De esta manera, tenemos para la probabilidad buscada:

$$w \propto e^{-Mv^2/2T}. \quad (114.15)$$

Obsérvese que las fluctuaciones de la velocidad son estadísticamente independientes de las fluctuaciones de las otras magnitudes termodinámicas. El cuadrado medio de la fluctuación de cada una de las componentes cartesianas de la velocidad es igual a

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \frac{T}{M}, \quad (114.16)$$

es, por lo tanto, inversamente proporcional a la masa del cuerpo.

Por las fórmulas que acabamos de deducir vemos que los cuadrados medios de las fluctuaciones de magnitudes tales como la energía, el volumen, la presión y la velocidad, se anulan en el cero absoluto (proporcionalmente a la primera potencia de la temperatura). Ésta es una propiedad general de todas las magnitudes termodinámicas que poseen también una significación puramente mecánica, pero, en general, no vale para las magnitudes puramente termodinámicas tales como la entropía y la temperatura.

La fórmula (114.6) para las fluctuaciones de la temperatura se puede interpretar también desde otro punto de vista. Conforme sabemos, es posible introducir el concepto de temperatura mediante la distribución de Gibbs; la temperatura se considera en tal caso como un parámetro que determina a esta distribución. Cuando se aplica a un cuerpo aislado, la distribución de Gibbs describe por completo sus propiedades estadísticas, con la única inexactitud de que conduce a fluctuaciones muy pequeñas, pero en todo caso diferentes de cero, de la energía total del cuerpo, fluctuaciones que en realidad no debieran existir (véase, pág. 94). Recíprocamente, si se considera la energía como una cantidad dada, es imposible atribuir al cuerpo una temperatura bien determinada y hay que admitir que esta última experimenta

fluctuaciones que se determinan por la fórmula (114.6), en la que C_v será la capacidad calorífica del cuerpo en conjunto. Esta cantidad, evidentemente, caracteriza la precisión con la que se puede definir la temperatura de un cuerpo aislado.

PROBLEMAS

- Hallar el cuadrado medio de la fluctuación de la energía (utilizando como variables independientes V y T).

Solución. Tenemos:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \Delta V + C_v \Delta T.$$

Elevando al cuadrado y promediando, se obtiene:

$$\overline{(\Delta E)^2} = - \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + C_v T^2.$$

- Hallar $\overline{(\Delta W)^2}$ (utilizando las variables P y S).

Solución.

$$\overline{(\Delta W)^2} = -TV^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + T^2 C_p.$$

- Hallar $\overline{\Delta T \Delta P}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta T \Delta P} = \frac{T^2}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

- Hallar $\overline{\Delta V \Delta P}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta V \Delta P} = -T$$

- Hallar $\overline{\Delta S \Delta V}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta S \Delta V} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T.$$

- Hallar $\overline{\Delta S \Delta T}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta S \Delta T} = T.$$

7. Hallar el cuadrado medio de la desviación fluctuante de un péndulo matemático que cuelga verticalmente.

Solución. Sea l la longitud del péndulo, m su masa y ϕ el ángulo de desviación respecto de la vertical. El trabajo R_{\min} en este caso es, simplemente, el trabajo mecánico contra la fuerza de la gravedad al desviar el péndulo; para valores ϕ pequeños es $R_{\min} = 1/2 mg \cdot l\phi^2$. De aquí que

$$\overline{\phi^2} = \frac{T}{mgl}.$$

8. Hallar el cuadrado medio de la desviación fluctuante de los puntos de una cuerda tensa.

Solución. Sea l la longitud de la cuerda, F la fuerza que la mantiene tensa. Consideremos un punto que se encuentra a la distancia x de uno de los extremos de la cuerda y sea y su desplazamiento transversal. Para determinar $\overline{y^2}$ debemos considerar la forma de equilibrio de la cuerda para el valor dado y del corrimiento del punto x ; aquélla está formada por los dos segmentos rectilíneos trazados desde los puntos fijos de la cuerda al punto x, y . El trabajo necesario para conseguir esta deformación de la cuerda es igual a

$$R_{\min} = F(\sqrt{x^2+y^2}-x) + F[\sqrt{(l-x)^2+y^2}-(l-x)] \cong \frac{Fy^2}{2} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{l-x} \right).$$

De aquí se sigue para el cuadrado medio:

$$\overline{y^2} = \frac{T}{Fl} x(l-x).$$

9. Determinar el valor medio del producto de los desplazamientos fluctuantes de dos puntos diferentes de una cuerda.

Solución. Sean y_1, y_2 los desplazamientos transversales de los puntos que se encuentran a las distancias x_1, x_2 de uno de los extremos de la cuerda (siendo $x_2 > x_1$). La forma de equilibrio para los valores dados y_1 e y_2 está formada por tres segmentos rectilíneos y el trabajo es

$$R_{\min} = \frac{F}{2} \left(y_1^2 \frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} + y_2^2 \frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)} - 2y_1y_2 \frac{1}{(x_2-x_1)} \right).$$

Según la fórmula (113.8) se encuentra:

$$\overline{y_1y_2} = \frac{T}{Fl} x_1(l-x_2).$$

§ 115. Fluctuaciones en un gas perfecto

El cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas de un gas perfecto ordinario que se encuentran en una porción del mismo cuyo volumen es re-

lativamente pequeño, se encuentra substituyendo en la fórmula (114.13) $V = NT/P$. Esto da el simple resultado que sigue:

$$\overline{(\Delta N)^2} = N. \quad (115.1)$$

La fluctuación relativa del número de partículas es igual, por lo tanto, al inverso de la raíz cuadrada del número medio de partículas:

$$\frac{\sqrt{[(\Delta N)^2]}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Para calcular la fluctuación del número de partículas en un gas perfecto de tipo Bose o de tipo Fermi, hay que utilizar la fórmula (114.14), substituyendo en ella la expresión (55.5) para N en función de μ , T , V obtenida integrando la función distribución correspondiente. No nos detendremos a reproducir aquí las expresiones que de esta manera se obtienen, bastante complejas. Haremos notar solamente el siguiente hecho. Vimos que en un gas de Bose a temperaturas $T < T_0$ (véase § 59) la presión no depende del volumen; con otras palabras, su compresibilidad tiende a infinito. Según la fórmula (114.13), se seguiría de aquí que también las fluctuaciones del número de partículas tenderían a infinito. Esto significa que al calcular las fluctuaciones en un gas que obedece a la estadística de Bose, es imposible prescindir, a bajas temperaturas, de la interacción de sus partículas, por débil que sea; el tener en cuenta esta interacción, que debe existir en cualquier gas real, conduciría a fluctuaciones finitas.

Pasemos ahora a estudiar las fluctuaciones en la distribución de las partículas de un gas entre los diferentes estados cuánticos. Introduzcamos de nuevo los estados cuánticos de las partículas (incluyendo también en este concepto los diferentes estados de su movimiento de translación) y sean n_k sus números de ocupación.

Consideremos el conjunto de las n_k partículas que se encuentran en el k -ésimo estado cuántico; teniendo en cuenta la completa independencia estadística de este sistema de partículas con relación a las restantes partículas del gas (cf. § 37), podemos aplicarle la fórmula (114.14):

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu}. \quad (115.2)$$

Cuando se aplica a un gas de Fermi, hay que substituir aquí

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(e_k - \mu)/T} + 1}.$$

Efectuando la derivación, se encuentra:

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k(1 - \bar{n}_k). \quad (115.3)$$

De manera análoga, para un gas de Bose encontramos:

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k(1 + \bar{n}_k). \quad (115.4)$$

Para un gas de Boltzmann, al substituir $\bar{n}_k = e^{(\mu - \epsilon_k)/T}$ se obtiene, naturalmente, la fórmula

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k, \quad (115.5)$$

en la que se transforman tanto (115.3) como (115.4) para $\bar{n}_k \ll 1$.

Sumemos la fórmula (115.3) o la (115.4) para los estados de un grupo de G_j estados próximos entre sí que contienen en total $N_j = \sum n_k$ partículas. En virtud de la independencia estadística de las fluctuaciones de los diferentes n_k recordada más arriba, obtendremos

$$\overline{(\Delta N_j)^2} = G_j \bar{n}_j (1 \mp \bar{n}_j) = \bar{N}_j \left(1 \mp \frac{\bar{N}_j}{G_j} \right), \quad (115.6)$$

donde \bar{n}_j es el valor común de los \bar{n}_k próximos entre sí, y $\bar{N}_j = \bar{n}_j G_j$.

Las fórmulas obtenidas se pueden aplicar, en particular, a la radiación negra (gas de Bose de fotones en equilibrio), para lo cual hay que hacer en (115.4) $\mu = 0$. Consideremos el conjunto de los estados cuánticos de los fotones (en el volumen V) con valores próximos de las frecuencias que se encuentran en un pequeño intervalo $\Delta\omega_j$; el número de tales estados es igual a

$$G_j = \frac{V \omega_j^2 \Delta \omega_j}{\pi^2 c^3}$$

[véase (60.3)]. La energía total de los cuantos en este intervalo de frecuencias es $E_{\Delta\omega_j} = N_j \hbar \omega_j$. Multiplicando la fórmula (115.6) por $(\hbar \omega_j)^2$ y prescindiendo del subíndice j , obtendremos la expresión siguiente para la fluctuación de la energía $E_{\Delta\omega}$ de la radiación negra en el intervalo dado de frecuencias $\Delta\omega$ (expresión hallada por primera vez por A. EINSTEIN, 1924):

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = \hbar \omega \cdot E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 (E_{\Delta\omega})^2}{V \omega^2 \Delta\omega}. \quad (115.7)$$

PROBLEMA

Determinar $\overline{(\Delta N)^2}$ para un gas de electrones a temperaturas que son pequeñas comparadas con la temperatura de degeneración.

Solución. Al calcular $(\partial N/\partial \mu)_T V$ puede utilizarse la expresión (56.3) para μ en el cero absoluto. Un cálculo sencillo da:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{3^{1/3} m T}{\pi^{4/3} \hbar^2} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} V.$$

§ 116. Fórmula de Poisson

Conociendo el cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas en un volumen dado del gas (115.1), podemos escribir la correspondiente distribución gaussiana de las probabilidades de las fluctuaciones de este número:

$$w(N) dN = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\bar{N})}} \exp\left\{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\} dN. \quad (116.1)$$

Esta fórmula, sin embargo, es aplicable solamente para fluctuaciones pequeñas — la desviación $N - \bar{N}$ debe ser pequeña comparada con el propio número \bar{N} .

Si el volumen en cuestión del gas, V , es suficientemente pequeño, el número de partículas en él no será grande y es interesante considerar también el caso de grandes fluctuaciones, en las que $N - \bar{N}$ llega a ser comparable con \bar{N} . Observemos que esta cuestión tiene sentido tan sólo en la aplicación a un gas de Boltzmann, ya que para los gases de Fermi o de Bose la probabilidad de tales fluctuaciones puede llegar a ser apreciable únicamente para volúmenes hasta tal punto pequeños que cobran ya importancia las fluctuaciones cuánticas.

La manera más fácil de resolver el problema planteado es la siguiente. Sean V_0 y N_0 el volumen total y el número total de partículas del gas y V una parte del volumen total pequeña comparada con V_0 . En virtud de la homogeneidad del gas, es evidente que la probabilidad de que una cierta partícula se encuentre en el volumen V es igual, simplemente, a la razón V/V_0 , y la probabilidad de que se encuentren en él simultáneamente N partículas determinadas es igual a $(V/V_0)^N$. Análogamente, la probabilidad de que una partícula no se encuentre en el volumen V es igual a $(V_0 - V)/V_0$ y la misma probabilidad para $N_0 - N$ partículas determinadas consideradas simultáneamente vale $\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{N_0 - N}$. Por ello, la probabilidad w_N

de que en el volumen V se encuentren en total N moléculas cualesquiera, viene dada por la expresión

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}, \quad (116.2)$$

donde se ha introducido el factor que da el número de posibles maneras de elegir N partículas entre las N_0 .

En el caso que nos interesa es $V \ll V_0$ y aunque el número N puede diferir considerablemente de su valor medio \bar{N} , se supone, claro está, que es pequeño comparado con el número total N_0 de partículas en el gas. Se puede hacer entonces $N_0! \cong \cong (N_0 - N)! N_0^N$ y prescindir de N en el exponente del segundo paréntesis, de modo que se obtiene:

$$w_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Pero $N_0 V / V_0$ no es sino el valor medio \bar{N} del número de partículas en el volumen V . Tenemos por ello:

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Finalmente, teniendo en cuenta la conocida fórmula

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x},$$

substituiremos $(1 - \bar{N}/N_0)^{N_0}$ para N_0 grande, por $e^{-\bar{N}}$ y se obtiene en definitiva la distribución buscada de probabilidades en la forma *

$$w_N = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!}. \quad (116.3)$$

* Para fluctuaciones pequeñas ($|N - \bar{N}| \ll \bar{N}$, \bar{N} grande) esta fórmula pasa a ser, naturalmente, la fórmula (116.1). Es fácil probarlo utilizando la fórmula asintótica de Stirling para la factorial de un número grande, N ,

$$N! = \sqrt{(2\pi N)} \cdot N^N e^{-N}$$

y desarrollando $\ln w_N$ en serie de potencias de $N - \bar{N}$.

Esta es la llamada *fórmula de Poisson*. Es fácil comprobar que satisface la condición de normalización $\sum_{N=0}^{\infty} w_N = 1$.

Calculemos mediante esta distribución el cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas. Escribamos:

$$\bar{N^2} = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N}{(N-1)!} = e^{-\bar{N}} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!} = \bar{N}^2 + \bar{N}.$$

De aquí se sigue para la fluctuación buscada el valor anterior:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N^2} - \bar{N}^2 = \bar{N}. \quad (116.4)$$

Así, pues, el cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas es igual a \bar{N} no sólo para grandes valores de \bar{N} , sino también para valores cualesquiera.

Observemos que la fórmula (116.3) puede obtenerse también directamente a partir de la distribución de Gibbs. Según esta última, la distribución de N partículas del gas, consideradas simultáneamente, entre los diferentes estados cuánticos viene determinada por la expresión

$$\exp\left\{\frac{\Omega + \mu N - \sum \epsilon_k}{T}\right\}$$

donde $\sum \epsilon_k$ es la suma de las energías de las partículas individuales. Para obtener la probabilidad buscada w_N hay que sumar esta expresión respecto de todos los estados de las partículas «que corresponden» al volumen dado V . Si se efectúa la suma respecto de los estados de cada partícula independientemente, debemos a la vez dividir el resultado por $N!$ (cf. § 41), de modo que se obtiene:

$$w_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T} \right)^N.$$

Pero la suma que aquí aparece es precisamente el valor medio del número de partículas en el volumen considerado:

$$\sum_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T} = \bar{N}.$$

Encontramos, por consiguiente:

$$w_N = \text{const} \frac{\bar{N}^N}{N!}$$

después de lo cual, y a partir de la condición de normalización, resulta $\text{const} = e^{-\bar{N}} *$, llegando así de nuevo a la fórmula (116.3).

§ 117. Fluctuaciones en las disoluciones

Las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas en las disoluciones se pueden calcular por el mismo método mediante el cual se estudiaron en el § 114 las fluctuaciones en los cuerpos constituidos por partículas idénticas. Los cálculos correspondientes se simplifican notablemente si se tienen en cuenta previamente las siguientes consideraciones.

Tomemos una parte pequeña de la disolución que contiene un número dado de moléculas N de disolvente y veamos de calcular la fluctuación media del número n de moléculas de soluto en esta parte o, lo que es lo mismo, la fluctuación de la concentración $c = n/N$ en la misma. Para ello debemos considerar el equilibrio más completo posible de la disolución para el valor dado n que no corresponde al equilibrio (cf. la nota de la página 415). Fijar la concentración no impide que se establezca el equilibrio entre la pequeña parte dada de la disolución y el resto de la misma respecto del intercambio de energía entre ellas y respecto de la variación de sus volúmenes. Lo primero supone (véase § 9) que la temperatura se conserva constante en toda la disolución, y lo segundo supone lo mismo para la presión (§ 12). De esta manera, para calcular el cuadrado medio $(\Delta c)^2$ basta considerar las fluctuaciones de la concentración que se producen a temperatura y a presión constantes.

Este hecho significa ya de por sí que las fluctuaciones de la concentración, por un lado, y las fluctuaciones de la temperatura y de la presión, por el otro, son estadísticamente independientes; con otras palabras **,

$$\overline{\Delta T \Delta c} = 0, \quad \overline{\Delta c \Delta P} = 0. \quad (117.1)$$

El trabajo mínimo necesario para variar el número n en Δn manteniendo constante la presión y la temperatura es igual, según (98.1), a

$$R_{\min} = \Delta \Phi - \mu' \Delta n,$$

* Es decir $\Omega = -PV = -\bar{N}T$ de acuerdo con la ecuación de estado del gas perfecto.

** Cabe comprobar esto de manera más rigurosa siguiendo el método indicado en la nota de la página 423. Mediante la identidad termodinámica $dE = TdS - PdV + \mu'dn$ (para $N = \text{const}$), escribiremos la fórmula (98.1) en la forma

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu' - \mu'_0) dn.$$

De aquí se sigue que si se elige como magnitudes x_i las siguientes: $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, las correspondientes X_i serán: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$, $X_3 = \Delta \mu'/T$. Las igualdades (117.1) se siguen entonces de $x_3 X_1 = 0$, $x_3 X_2 = 0$.

donde μ' es el potencial químico del soluto. Desarrollando $\Delta\Phi$ en potencias de Δn tenemos:

$$\Delta\Phi \cong \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n} \right)_{P,T} \Delta n + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2} \right)_{P,T} \frac{(\Delta n)^2}{2} = \mu' \Delta n + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n} \right)_{P,T} \frac{(\Delta n)^2}{2},$$

de modo que

$$R_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n} \right)_{P,T} (\Delta n)^2.$$

Substituyendo esta expresión en la fórmula general (114.1) y comparando con la fórmula de la distribución de Gauss (112.5), se obtiene para el cuadrado medio buscado de la fluctuación del número n :

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{T}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n} \right)_{P,T}}, \quad (117.2)$$

o bien, dividiendo por N^2 , para el cuadrado medio de la fluctuación de la concentración:

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{T}{N \left(\frac{\partial\mu'}{\partial c} \right)_{P,T}}. \quad (117.3)$$

Este último, como debía ser (cf. pág. 423), resulta inversamente proporcional a la cantidad de substancia (N) en la pequeña parte dada de disolución.

Para disoluciones diluidas es $\partial\mu'/\partial n = T/n$ y la fórmula (117.2) da:

$$\overline{(\Delta n)^2} = n. \quad (117.4)$$

Obsérvese la completa analogía (que era de esperar) con la fórmula (115.1) para las fluctuaciones del número de partículas en un gas perfecto.

§ 118. Correlación de las fluctuaciones

La afirmación de que en un cuerpo isótropo homogéneo (gas o líquido) todas las posiciones de las partículas en el espacio son equiprobables, se refiere a cada partícula dada con la condición de que todas las demás partículas pueden ocupar posiciones arbitrarias. Esta afirmación, por supuesto, no se encuentra en contradicción con el hecho de que entre las posiciones mutuas de las diferentes partículas debe existir, en virtud de su interacción, una cierta correlación; esta última significa que si se consideran, digamos, dos partículas simultáneamente, cuando se da la posición de la primer partícula las diferentes posiciones de la segunda no serán equiprobables.

Para simplificar la escritura de las fórmulas que siguen nos limitaremos a considerar una substancia monoatómica en la que la posición de cada partícula queda completamente determinada por sus tres coordenadas.

Designemos por $n dV$ el número de partículas que se encuentran (en un instante dado) en el elemento de volumen dV . Puesto que el volumen dV es infinitamente pequeño, en él no se pueden encontrar simultáneamente más de una partícula; la probabilidad de encontrar en él a la vez dos partículas es una cantidad infinitamente pequeña de orden superior. Por ello, el valor medio de partículas $\bar{n} dV$ es, al mismo tiempo, la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento dV .

Consideremos el valor medio

$$\overline{(n_1 - \bar{n}_1)(n_2 - \bar{n}_2)} = \overline{n_1 n_2} - (\bar{n})^2 \quad (118.1)$$

donde n_1, n_2 son los valores de la densidad de partículas $n(r)$ en dos puntos diferentes del espacio y por \bar{n} se representa el valor medio de la densidad, que es el mismo, en virtud de la homogeneidad del cuerpo, en todos sus puntos ($\bar{n}_1 = \bar{n}_2 \equiv \bar{n}$). Si entre las posiciones de las diferentes partículas no hubiera ninguna correlación, tendríamos $\overline{n_1 n_2} = \bar{n}_1 \bar{n}_2 = (\bar{n})^2$ y el valor medio (118.1) se anularía. Así, pues, esta cantidad puede servir de medida de la correlación.

Designemos por $n_{12} dV_2$ la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento de volumen dV_2 con la condición de que una partícula se encuentre en el elemento dV_1 ; n_{12} es función del valor absoluto $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ de la distancia relativa de ambos elementos.

Dado que, conforme se hizo ya notar, el número $n dV$ es o 0 ó 1, es evidente que el valor medio

$$\overline{n_1 dV_1 \cdot n_2 dV_2} = \bar{n}_1 dV_1 \cdot n_{12} dV_2$$

o bien

$$\overline{n_1 n_2} = n_{12} \bar{n}.$$

Sin embargo, en esta relación, que es válida para $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, es imposible pasar al límite $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$, ya que al deducirla no se tuvo en cuenta que si los puntos 1 y 2 coinciden, la partícula que se encuentra en dV_1 se encuentra por ello mismo en dV_2 . Es fácil ver que la relación que tiene en cuenta esta circunstancia es de la forma

$$\overline{n_1 n_2} = \bar{n} n_{12} + \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \quad (118.2)$$

En efecto, tomemos un pequeño volumen cualquiera ΔV y, multiplicando (118.2) por $dV_1 dV_2$, integremos en este volumen. El término $\bar{n} n_{12}$ dará entonces una pequeña cantidad de segundo orden [proporcional a $(\Delta V)^2$]; en cambio, el término con la función δ dará ΔV , es decir, una cantidad de primer orden. Por consiguiente,

$$\overline{\left(\int \limits_{\Delta V} n \, dV \right)^2} = \bar{n} \Delta V$$

como debe ser teniendo en cuenta que, salvo cantidades de orden superior al primero, en el pequeño volumen deben encontrarse solamente 0 ó 1 partículas. Substituyendo (118.2) en (118.1), se encuentra:

$$\overline{(n_1 - \bar{n}_1)(n_2 - \bar{n}_2)} = \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n} v(r) \quad (118.3)$$

donde hemos introducido la función

$$v(r) = n_{12} - \bar{n}, \quad (118.4)$$

que llamaremos *función correlación*. Es claro que la correlación debe desaparecer al tender a infinito la distancia r , es decir,

$$v(\infty) = 0. \quad (118.5)$$

Separaremos en el cuerpo considerado un volumen finito V y, multiplicando la igualdad (118.3) por $dV_1 dV_2$, integremos en él respecto de dV_1 y de dV_2 . Teniendo en cuenta que

$$\int (n_1 - \bar{n}_1) \, dV_1 = \int (n_2 - \bar{n}_2) \, dV_2 = N - \bar{N} \equiv \Delta N,$$

donde N es el número total de partículas en el volumen V (de modo que $\bar{n} V = \bar{N}$), encontramos:

$$\int \int v(r) \, dV_1 dV_2 = \frac{(\Delta N)^2}{\bar{n}} - V.$$

Pasando de la integración respecto de dV_1 y dV_2 a la integración, por ejemplo, respecto de dV_1 y de las coordenadas relativas $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ (el producto de cuyas diferenciales designaremos por dV) y teniendo en cuenta que v depende solamente de r , obtenemos finalmente la siguiente expresión para la integral de la función correlación:

$$\int v dV = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N} - 1. \quad (118.6)$$

De esta manera, la integral de la función correlación extendida a un volumen dado está ligada con el cuadrado medio de la fluctuación del número total de partículas en este mismo volumen. Utilizando para dicho cuadrado la fórmula termodinámica (114.13), es posible expresar esta integral en función de magnitudes termodinámicas:

$$\int v dV = -\frac{TN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1. \quad (118.7)$$

En el caso de un gas perfecto ordinario (clásico) se obtiene

$$\int v dV = 0,$$

como debe ser. Es claro que en un gas perfecto, considerado desde el punto de vista de la mecánica clásica, no existe absolutamente ninguna correlación entre las posiciones de las diferentes partículas, porque, por hipótesis, las partículas de un gas perfecto no interactúan entre sí.

Por el contrario, en un líquido (a temperaturas no próximas al punto crítico) el primer término de la expresión (118.7) es pequeño comparado con la unidad debido a la pequeña compresibilidad del líquido. En este caso podemos escribir:

$$\int v dV \approx -1.$$

Este valor de la integral de la función correlación corresponde, en cierto sentido, a la impenetrabilidad mutua de las partículas del líquido consideradas como pequeñas esferas sólidas densamente empaquetadas.

Multipliquemos ahora los dos miembros de la igualdad (118.3) por $e^{-ik \cdot r} = e^{-ik \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}$ e integremos de nuevo respecto de $dV_1 dV_2$. Obtendremos:

$$\overline{\int \int (n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n}) e^{ik(r_1 - r_2)} dV_1 dV_2} = \bar{N} + \bar{N} \int \nu e^{-ik.r} dV$$

o bien, en definitiva:

$$\overline{\left| \int (n - \bar{n}) e^{-ik.r} dV \right|^2} = \bar{n} V (1 + \int \nu e^{-ik.r} dV). \quad (118.8)$$

Esta relación determina la componente de Fourier de la función correlación a partir de los cuadrados medios de las componentes de Fourier de la densidad n .

§ 119. Fluctuaciones en el punto crítico

En el punto crítico la compresibilidad de una substancia $(\partial V / \partial P)_T$ y la capacidad calorífica C_p tienden a infinito (§ 84). Junto con ellas tienden formalmente a infinito las expresiones (114.7) y (114.40) para las fluctuaciones del volumen (es decir, de la densidad) y de la entropía; las fluctuaciones de la temperatura y de la presión, en cambio, se conservan finitas. Esto significa que, en el punto crítico, las fluctuaciones de la densidad y de la entropía alcanzan valores anómalamente grandes y para calcularlas es necesario efectuar el desarrollo de R_{\min} en la fórmula (114.1) hasta llegar a términos de orden de pequeñez mayor que el término de segundo orden, que en este caso se anula *. Consideraremos aquí detenidamente las fluctuaciones de la densidad cerca del punto crítico (ORNSTEIN y ZERNIKE, 1917).

Dado que las fluctuaciones de la densidad y de la temperatura son estadísticamente independientes, al estudiar las fluctuaciones de la densidad se puede considerar constante la temperatura. Por definición, es también constante el volumen total del cuerpo en conjunto. En tales condiciones, el trabajo mínimo R_{\min} es igual a la variación ΔF_t de la energía libre total del cuerpo en la fluctuación, de modo que la probabilidad de esta última se puede escribir en la forma

$$w \propto e^{-\Delta F_t/T}. \quad (119.1)$$

Representemos la energía libre total del cuerpo como integral

$$F_t = \int F dV,$$

* Lo mismo vale para las fluctuaciones de la concentración en las disoluciones; en los puntos que se encuentran sobre la línea crítica es $(\partial \mu' / \partial c)_{P,T} = 0$ (§ 98) y la expresión (118.3) tiende a infinito.

extendida a todo el volumen del mismo, siendo F la energía libre por unidad de volumen. Sea \bar{F} el valor medio de F , constante en todo el cuerpo. Como resultado de la fluctuación, F pasa a ser, junto con la densidad, una magnitud que varía de un punto a otro del cuerpo, siendo

$$\Delta F_t = \int (F - \bar{F}) dV. \quad (119.2)$$

Designemos por n el número de partículas por unidad de volumen (su valor medio es \bar{n}) y desarrollemos $F - \bar{F}$ en serie de potencias de $n - \bar{n}$ a temperatura constante.

El primer término del desarrollo es proporcional a $n - \bar{n}$ y al integrar en el volumen se anula por ser constante el número total de partículas en el cuerpo: $\int n dV = \int \bar{n} dV$. El término de segundo orden tiene la forma $(a/2)(n - \bar{n})^2$, donde el coeficiente positivo a se anula en el propio punto crítico y cerca de él es una cantidad pequeña *. El coeficiente en el término de tercer orden es también pequeño cerca del punto crítico (en este punto tiende a cero no solamente $\partial P / \partial n$, sino también $\partial^2 P / \partial n^2$), de modo que sería necesario tener en cuenta el término de cuarto orden. En realidad, sin embargo, el desarrollo de $F - \bar{F}$ contiene términos mayores de otro tipo.

Lo que ocurre es que hasta aquí hemos considerado siempre las magnitudes termodinámicas de cuerpos homogéneos. En un cuerpo no homogéneo, en cambio, el desarrollo de F puede contener, no sólo diferentes potencias de la propia densidad, sino también de las derivadas de diferente orden respecto de las coordenadas. Gracias a la isotropía del cuerpo, las derivadas primarias pueden aparecer en el desarrollo de la densidad solamente en forma de la combinación escalar $(\nabla n)^2$ y las segundas, en forma de la combinación Δn (Δ es aquí el operador de Laplace). La integral de volumen de un término de la forma $\text{const} \cdot \Delta n$ se transforma en una integral extendida a la superficie del cuerpo, lo que constituye un efecto de superficie que no nos interesa. La integral de un término de la forma $n \Delta n$, en cambio, se transforma en la integral de $(\Delta n)^2$. De esta manera, sin limitar la generalidad, podemos hacer:

$$F - \bar{F} = \frac{a}{2}(n - \bar{n})^2 + \frac{b}{2}(\nabla n)^2, \quad (119.3)$$

* La derivada $(\partial F / \partial n)_T$ es el potencial químico. Por ello, la derivada segunda es

$$a = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T.$$

donde b es una constante positiva (para $b < 0$, la energía libre no podría tener el mínimo correspondiente a $n = \text{const}$); esta constante no puede, en modo alguno, anularse en el punto crítico y, por ello, no es pequeña cerca de éste.

El cálculo de las fluctuaciones medias de la densidad en porciones pequeñas determinadas de un cuerpo, posee relativamente poco interés; teniendo en cuenta que en (119.3) existen términos que contienen las derivadas de la densidad, estas fluctuaciones dependerán no solamente del volumen, sino también de la forma de la porción considerada †. Un interés considerablemente mayor tiene la cuestión de las fluctuaciones de las componentes de Fourier de la densidad cerca del punto crítico.

Desarrollemos $n - \bar{n}$ en serie de Fourier en el volumen V del cuerpo, representándola en la forma

$$n - \bar{n} = \sum_k n_k e^{ikr}, \quad (119.4)$$

donde las componentes del vector \mathbf{k} toman tanto valores positivos como negativos, y los coeficientes

$$n_k = \frac{1}{V} \int (n - \bar{n}) e^{-ikr} dV$$

están ligados por las relaciones

$$n_{-k} = n_k^*$$

que se siguen del hecho de que $n - \bar{n}$ es real. Substituyendo (119.4) en (119.3) e integrando en el volumen, obtendremos:

$$\Delta F_t = \frac{V}{2} \sum_k (a + bk^2) |n_k|^2. \quad (119.5)$$

† En el propio punto crítico es $a = 0$, y en (119.3) queda sólo el segundo término. Si la densidad experimenta una fluctuación en una porción del cuerpo con dimensiones lineales $\sim l$, será $F - \bar{F} \sim b \left(\frac{n - \bar{n}}{l} \right)^2$ y $\Delta F_t \sim b(n - \bar{n})^2 l$. El cuadrado medio de la fluctuación de la densidad será, por consiguiente, inversamente proporcional a l :

$$\overline{(\Delta n)^2} \propto \frac{1}{l},$$

es decir, inversamente proporcional a la raíz cúbica del volumen de dicha porción (mientras que fuera del punto crítico el cuadrado medio de la fluctuación de la densidad disminuye de manera inversamente proporcional a la primera potencia del volumen).

Cada uno de los términos de esta suma depende sólo de uno de los n_k ; por ello, las fluctuaciones de los diferentes n_k son estadísticamente independientes. Cada cuadrado $|n_k|^2$ aparece en la suma (119.5) dos veces ($\pm k$), de modo que la distribución de probabilidades de su fluctuación viene dada por la expresión

$$w \propto \exp\left(-\frac{V}{T}(a+bk^2)|n_k|^2\right).$$

Teniendo en cuenta que $|n_k|^2$ es suma de cuadrados de dos magnitudes independientes (n_k es complejo), se sigue de aquí para el cuadrado medio buscado de la fluctuación:

$$\overline{|n_k|^2} = \frac{T}{V(a+bk^2)}. \quad (119.6)$$

Hay que subrayar que estas fórmulas son aplicables solamente para valores no demasiado grandes del vector de onda k ; para grandes valores de k , es ya imposible limitarse en el desarrollo (119.3) a los términos que contienen solamente las derivadas de orden más bajo de la densidad respecto de las coordenadas.

El resultado obtenido hace posible calcular la función correlación $\nu(r)$ (§ 118) cerca del punto crítico. De acuerdo con la fórmula general (118.8) tenemos:

$$\int \nu e^{-ikr} dV = \frac{V}{\bar{n}} \overline{|n_k|^2} - 1 = \frac{T}{\bar{n}(a+bk^2)} - 1.$$

El primer término del último miembro es, en general, grande comparado con la unidad, puesto que se suponen pequeñas tanto a como k . Por consiguiente, se puede escribir:

$$\int \nu e^{-ikr} dV = \frac{T}{\bar{n}(a+bk^2)}. \quad (119.7)$$

Aplicando la transformación de Fourier inversa, se deduce de aquí *:

$$\nu(r) = \frac{T}{4\pi\bar{n}b} \frac{1}{r} e^{-(a/b)r}. \quad (119.8)$$

* Si

$$\int \phi e^{-ikr} dV = \frac{4\pi}{x^2 + k^2}, \quad (1)$$

la función ϕ es igual a

$$\phi = \frac{e^{-xr}}{r}. \quad (2)$$

La manera más fácil de comprobarlo consiste en observar que la función (2) satisface la ecuación diferencial

$$\Delta\phi - X^2\phi = -4\pi\delta(r).$$

Multiplicando los dos miembros de esta ecuación por e^{ikr} e integrando en todo el espacio (aplicando dos veces la integración por partes a $e^{ikr}\Delta\phi$), obtenemos (1).

El coeficiente de r en el exponente es pequeño, dado que a es pequeño. En el propio punto crítico es $a = 0$, de modo que desaparece por completo el factor que decrece exponencialmente:

$$\nu(r) = \frac{T}{4\pi\bar{n}b} \frac{1}{r}. \quad (119.9)$$

Así, pues, cerca del punto crítico la correlación entre las posiciones de las diferentes partículas de una substancia disminuye muy lentamente con la distancia, es decir, llega a ser mucho más fuerte que en las condiciones normales, en las que prácticamente desaparece ya para distancias que son del orden de magnitud de las distancias intermoleculares.

Acerca de toda la teoría de las fluctuaciones en un entorno del punto crítico expuesta en este párrafo hay que hacer las mismas reservas de las que hablamos ya en el § 84; como allí, la demostración de las fórmulas supone también ahora que no existe ninguna singularidad esencial de las magnitudes termodinámicas en el punto crítico y, por lo tanto, no puede haber seguridad acerca de la validez de los resultados obtenidos de esta manera.

§ 120. Correlación de las fluctuaciones en un gas perfecto

Como se hizo ya notar en el § 118, en un gas perfecto clásico no existe, en absoluto, ninguna correlación entre las posiciones de las diferentes partículas. Sin embargo, en la mecánica cuántica existe una correlación de este tipo debido a que las partículas idénticas del gas perfecto « interactúan » unas con otras de manera indirecta en virtud del principio de simetría de las funciones de onda (la cuestión de la correlación en un gas de Fermi fue estudiada por primera vez por V. FURSOV, 1937, y en un gas de Bose, por A. GALANIN, 1940).

Para simplificar las fórmulas que siguen, prescindiremos al principio de la posible existencia de spin en las partículas; tener en cuenta el spin no influye fundamentalmente en los resultados que se obtienen.

El problema de calcular la función correlación se puede resolver de una manera muy simple mediante el método de segunda cuantificación. Siguiendo este método *, introduzcamos el sistema de funciones de onda normalizadas

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r}, \quad (120.1)$$

* Véase *Mecánica cuántica*, §§ 64, 65.

que describen el estado de una partícula del gas que se mueve libremente en el volumen V con impulsos $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (en este párrafo utilizamos los vectores de onda \mathbf{k} en vez de los impulsos \mathbf{p}). En el caso de un volumen V finito, el vector de onda \mathbf{k} recorre un conjunto infinito de valores discretos, pero tales que los intervalos entre ellos son, sin embargo, muy pequeños para valores de V suficientemente grandes.

Introduzcamos además los operadores $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ y $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$ que aumentan y disminuyen, respectivamente, en una unidad los números $n_{\mathbf{k}}$ de partículas en los diferentes estados cuánticos $\psi_{\mathbf{k}}$ y también los operadores

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \hat{a}_{\mathbf{k}} \quad \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{a}_{\mathbf{k}}^+,$$

que «quitan» y «añaden», respectivamente, al sistema una partícula en el punto \mathbf{r} . Como es sabido, $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}) dV$ es el operador del número de partículas con coordenadas que pertenecen al intervalo $dx dy dz = dV$. Por ello, se puede considerar $\hat{\Psi}^+ \hat{\Psi}$ como el operador en que se traduce, en el método de segunda cuantificación, la densidad de distribución espacial de las partículas del gas:

$$\hat{n} = \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'}. \quad (120.2)$$

La suma respecto de \mathbf{k} y \mathbf{k}' se extiende aquí a todos sus valores posibles. Es fácil ver que los términos «diagonales» de la suma ($\mathbf{k}=\mathbf{k}'$) darán precisamente la densidad media \bar{n} . En efecto, dado que el operador $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}$ es simplemente el número de partículas $n_{\mathbf{k}}$ en el estado cuántico dado, mientras que según (120.1) tenemos $|\psi_{\mathbf{k}}|^2 = 1/V$, estos términos son iguales a

$$\sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = \frac{N}{V} = \bar{n},$$

donde N es el número total de partículas en el volumen V .

En consecuencia, podemos escribir:

$$\hat{n} - \bar{n} = \sum_{\mathbf{k}} \sum'_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'}, \quad (120.3)$$

donde el apóstrofo en el signo de suma significa que se debe omitir el término con $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Mediante esta expresión, no ofrece dificultad calcular el valor medio que nos interesa.

$$\overline{(n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n})}.$$

El cálculo del valor medio se efectúa en dos etapas. Ante todo hay que hallar el promedio cuántico, es decir, el promedio respecto del estado cuántico de las partículas. Este promedio, como es sabido, se reduce a tomar el correspondiente elemento diagonal de matriz de la magnitud dada. Multiplicando los dos operadores (120.3) que corresponden a los dos puntos distintos \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , obtendremos una suma de términos que contienen los diferentes tipos de productos de operadores $\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^*$ tomados cuatro a cuatro. Pero de todos estos productos sólo tienen elementos diagonales los que contienen dos pares de operadores $\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^*$ con iguales subíndices, es decir, términos

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum'_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^* \hat{a}_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2). \quad (120.4)$$

Estos términos representan matrices diagonales, siendo

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}'} = 1 \mp n_{\mathbf{k}'}, \quad \hat{a}_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}$$

(aquí y en lo que sigue el signo superior se refiere al caso de la estadística de Fermi, el inferior a la estadística de Bose). Substituyendo también las funciones $\psi_{\mathbf{k}}$ dadas por (120.1), obtendremos:

$$\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum'_{\mathbf{k}'} (1 \mp n_{\mathbf{k}'}) n_{\mathbf{k}} e^{i(k-k')(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}.$$

Esta expresión se debe promediar ahora en sentido estadístico, es decir, hay que promediarla de acuerdo con la distribución de equilibrio de las partículas entre los diferentes estados cuánticos. Dado que las partículas que se encuentran en éstos se comportan de manera por completo independiente unas de otras, el promedio de los números $n_{\mathbf{k}}$ y $n_{\mathbf{k}}^*$ se efectúa independientemente, es decir,

$$\overline{(1 \mp n_{\mathbf{k}'}) n_{\mathbf{k}}} = (1 \mp \bar{n}_{\mathbf{k}'}) \bar{n}_{\mathbf{k}}.$$

Los valores medios $\bar{n}_{\mathbf{k}}$ se determinan por la función de distribución de Fermi o de Bose.

De esta manera obtenemos la siguiente expresión para el valor medio que nos interesa:

$$\overline{(n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n})} = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum'_{\mathbf{k}'} (1 \mp \bar{n}_{\mathbf{k}'}) \bar{n}_{\mathbf{k}} e^{i(k-k')(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}. \quad (120.5)$$

Teniendo en cuenta que, para un volumen V no demasiado pequeño, el vector de onda \mathbf{k} recorre prácticamente una sucesión continua de valores, cabe pasar en esta expresión de la suma a una integral multiplicando para ello la primera por

$$\frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \frac{V d^3k'}{(2\pi)^3}.$$

La integral de la expresión (120.5) se descompone en dos partes, de las que la primera es *

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^6} \int \int \bar{n}_k e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')_s(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} d^3k' d^3k = \\ = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}_s(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} \bar{n}_k \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d^3k = \\ = \frac{1}{(2\pi)^3} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \int \bar{n}_k d^3k = \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \end{aligned}$$

Éste es precisamente el primer término de la fórmula (118.3). Por consiguiente, para la función correlación [segundo término de la fórmula (118.3)] obtendremos la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} v(r) &= \mp \frac{1}{\bar{n}(2\pi)^6} \int \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')_s \mathbf{r}} \bar{n}_k \bar{n}_{k'} d^3k d^3k' = \\ &= \mp \frac{1}{\bar{n}(2\pi)^6} \left| \int e^{i\mathbf{k}_s \mathbf{r}} \bar{n}_k d^3k \right|^2. \end{aligned} \quad (120.6)$$

Si desde un buen principio hubiéramos tenido en cuenta el spin de las partículas, la fórmula (120.2) para el operador densidad espacial del número de partículas debería escribirse en la forma

$$\hat{n} = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'\sigma} \psi_{\mathbf{k}\sigma}^* \psi_{\mathbf{k}'\sigma}$$

(σ es la proyección del spin). Análogamente, la expresión (120.4) debería sumarse también respecto de la variable de spin σ . Como resultado, los segundos miembros

* Hemos aplicado aquí la conocida fórmula

$$\int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3k = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{r}).$$

de las fórmulas (120.5) y (120.6) quedan entonces multiplicados por $g = 2s+1$, siendo \bar{n}_k el número medio de partículas en el estado cuántico con valor determinado σ del spin, es decir,

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}. \quad (120.7)$$

De esta manera, obtenemos en definitiva la siguiente fórmula para la función correlación:

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{\bar{n}(2\pi)^6} \left| \int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 p}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \right|^2. \quad (120.8)$$

Si se efectúa la integración respecto de las direcciones de \mathbf{k} , se encuentra

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{4\pi^4 \bar{n} r^2} \left| \int_0^\infty \frac{\sin kr \cdot k dk}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \right|^2. \quad (120.9)$$

Deduzcamos también la fórmula para los cuadrados medios de las componentes de Fourier de las fluctuaciones de la densidad, fórmula que es fácil obtener sustituyendo la $\nu(r)$ dada por (120.8) en la fórmula general (118.8) y efectuando la integración respecto de las coordenadas:

$$\left| \int (n - \bar{n}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int \bar{n}_k (1 \mp \bar{n}_{k+\mathbf{t}}) d^3 p. \quad (120.10)$$

En la fórmula (120.8) se ve, ante todo, que en un gas de Fermi $\nu(r) < 0$ y que en un gas de Bose $\nu(r) > 0$. Con otras palabras, en un gas de Bose la existencia de una partícula en un punto aumenta la probabilidad de encontrar otra partícula cerca de este punto, es decir, las partículas muestran una peculiar «atracción» mutua; en cambio, en un gas de Fermi se manifiesta una análoga «repulsión» (cf. página 183).

Si se efectúa el paso al límite de la mecánica clásica ($\hbar \rightarrow 0$), la función correlación tiende a cero de acuerdo con lo dicho al principio de este párrafo (en efecto, para $\hbar \rightarrow 0$, la frecuencia del factor oscilante $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{ip \cdot r / \hbar}$ en el integrando de la expresión (120.8) crece sin límites y la integral tiende a cero) *.

* Para evitar interpretaciones erróneas (podría parecer que \hbar desaparece por completo de las expresiones (120.8-9)) recordaremos que $\epsilon = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$.

Para $r \rightarrow 0$, la función $\nu(r)$ tiende a un límite finito. Dado que

$$\frac{g}{(2\pi)^3} \int \bar{n}_k d^3 k = \bar{n},$$

de (120.8) se deduce que

$$\nu(0) = \mp \frac{\bar{n}}{g} \quad (120.11)$$

Aplicemos las fórmulas obtenidas a un gas de Fermi degenerado en el cero absoluto. En este caso, la función distribución es $\bar{n}_k = 1$ para $k < k_0$ y $\bar{n}_k = 0$ para $k > k_0$, donde $k_0 = p_0/\hbar = (6\pi^2\bar{n}/g)^{1/3}$ es el impulso límite de la distribución de Fermi. Por consiguiente, tenemos en virtud de (120.9):

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\bar{n}\pi^4 r^2} \left| \int_0^{k_0} k \sin kr dk \right|^2.$$

Consideraremos solamente distancias no demasiado pequeñas; más exactamente, supondremos que $k_0 r \gg 1$. De acuerdo con esto, se calculará la integral conservando tan sólo el término con la menor potencia de $1/r$, obteniéndose así

$$\nu(r) = \frac{3}{2\pi^2 k_0 r^4} \cos^2 k_0 r \quad (120.12)$$

Si se promedia el cuadrado del coseno, que varía rápidamente, se encuentra:

$$\nu(r) = \frac{3}{4\pi^2 k_0 r^4}. \quad (120.13)$$

Así, pues, la función correlación disminuye de manera inversamente proporcional a la cuarta potencia de la distancia.

PROBLEMAS

1. Determinar los cuadrados medios de las componentes de Fourier (con pequeños vectores de onda) de las fluctuaciones de la densidad en un gas de Fermi a la temperatura del cero absoluto.

Solución. El integrando de la expresión (120.10) es diferente de cero (e igual a la unidad) tan sólo en los puntos en los que $\bar{n}_k = 1$, $\bar{n}_{k+f}=0$, es decir, en los puntos que pertenecen a la esfera

de radio k_0 con centro en el origen de coordenadas a la vez que no pertenecen a la esfera de igual radio con centro en el punto \mathbf{r} . Calculando el volumen de esta región para $f \ll k_0$, obtenemos:

$$\overline{\left| \int (\mathbf{n} - \tilde{\mathbf{n}}) e^{-i\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}} dV \right|^2} = \frac{g\pi f k_0^2}{(2\pi)^3} V = \frac{3f}{4k_0} N.$$

2. Determinar la función correlación de un gas de Fermi a temperaturas que son pequeñas comparadas con la temperatura de degeneración.

Solución. En la integral de (120.9) hagamos $\mu \approx \epsilon_0 = k_0^2/2m$ y transformémosla de la siguiente manera:

$$I = \int_0^\infty \frac{k \operatorname{sen} kr \cdot dk}{e^{(\epsilon - \epsilon_0)/T} + 1} = -\frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\cos kr \cdot dk}{e^{(\epsilon - \epsilon_0)/T} + 1} = \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\operatorname{sen} kr}{r} d\left(\frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_0)/T} + 1}\right).$$

Introduzcamos la variable $x = \hbar^2 k_0(k - k_0)/mT$; teniendo en cuenta que T es pequeña y que el integrando disminuye rápidamente cuando crece $|x|$, se puede escribir:

$$I = \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sen}(k_0 r + \lambda x r) d\left(\frac{1}{e^x + 1}\right) = \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\operatorname{sen} k_0 r}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{t\lambda x r} d\left(\frac{1}{e^x + 1}\right) \right\}$$

(donde $\lambda = mT/\hbar^2 k_0$). La integral así obtenida se transforma en la integral B de Euler y queda en definitiva:

$$I = \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\pi\lambda}{\operatorname{senh}(\pi\lambda r)} \operatorname{sen} k_0 r \right\}$$

Para distancias $r \gg 1/k_0$, promediando el cuadrado del coseno rápidamente variable, se encuentra finalmente:

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{4\hbar^4 k_0^3 r^4} \operatorname{senh}^2 \frac{\pi m T r}{\hbar^2 k_0}$$

Para $T \rightarrow 0$ esta fórmula se transforma en la (120.13).

§ 121. Correlación de las fluctuaciones en el tiempo

Consideremos una magnitud física cualquiera característica de un cuerpo que se encuentra en equilibrio termodinámico (o de una parte del mismo). En el curso del tiempo, esta magnitud experimenta pequeñas variaciones, fluctuando en torno de su valor medio. Designemos de nuevo por $x(t)$ la diferencia entre esta misma magnitud y su valor medio (de modo que $\bar{x} = 0$).

Entre los valores $x(t)$ en los diferentes instantes existe una cierta correlación; esto significa que el valor x en un cierto instante t influye sobre la probabilidad de los valores diferentes de él mismo en otro instante $t+\tau$. De manera análoga a la correlación espacial, considerada en los párrafos que preceden, la correlación temporal se puede caracterizar por el valor medio del producto $x(t)x(t+\tau)$. El promedio se entiende aquí, como de ordinario, en sentido estadístico, es decir, como promedio relativo a las probabilidades de todos los valores que pueda tener la magnitud x en el instante t y en el instante $t+\tau$. Como se indicó ya en el § 1, este promedio estadístico es equivalente al promedio respecto del tiempo, en el presente caso respecto del tiempo t para un valor dado de τ .

La cantidad que así se obtiene es función sólo de τ ; designémosla por $\phi(\tau)$:

$$\phi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)}. \quad (121.1)$$

Al aumentar infinitamente τ , la correlación desaparece, evidentemente, y, por lo tanto, la función $\phi(\tau)$ tiende a cero.

Determinemos la componente de Fourier de la magnitud $x(t)$ mediante *

$$x_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{i\omega t} dt, \quad (121.2)$$

y la relación inversa

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} d\omega. \quad (121.3)$$

* La integral escrita diverge de hecho, ya que $x(t)$ no tiende a cero para $|t| \rightarrow \infty$. Esta circunstancia, sin embargo, no es esencial para los razonamientos formales que siguen, cuyo objeto es el cálculo de cuadrados medios que son finitos, sin duda alguna.

En la manera de introducir las componentes de Fourier en este problema seguimos a S. M. RYTOV.

Substituyendo la última relación en la definición $\phi(t' - t) = \overline{x(t)x(t')}$, obtenemos:

$$\phi(t' - t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{x_\omega x_{\omega'}} e^{-i(\omega t + \omega' t')} d\omega d\omega'.$$

Para que la integral del segundo miembro de la igualdad sea función solamente de la diferencia $\tau = t' - t$, el integrando debe contener la función δ de $\omega + \omega'$, es decir, debe tenerse

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} = (x^2)_\omega \delta(\omega + \omega'). \quad (121.4)$$

Esta relación hay que considerarla como definición de la magnitud representada aquí simbólicamente por $(x^2)_\omega$. Aunque las cantidades x_ω son complejas, las $(x^2)_\omega$ son reales, evidentemente. [Basta observar que la expresión (121.4) es diferente de cero tan sólo para $\omega' = -\omega$ y que el paso a las cantidades conjugadas complejas significa cambiar el signo de ω , es decir, la permutación de ω y ω' .]

Substituyendo (121.4) en $\phi(\tau)$ y efectuando la integración respecto de ω' se encuentra:

$$\phi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (121.5)$$

En particular, $\phi(0)$ es precisamente el cuadrado medio de la cantidad que fluctúa:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega d\omega. \quad (121.6)$$

Vemos así que la «densidad espectral» de la fluctuación cuadrática media coincide precisamente con la cantidad $(x^2)_\omega$ [o $2(x^2)_\omega$, si la integral se extiende solamente a valores positivos de ω]. Esta misma cantidad es también, según (121.5), la componente de Fourier de la función correlación. Recíprocamente,

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (121.7)$$

Al considerar la magnitud $x(t)$ como función del tiempo, hemos supuesto con ello que se comporta de manera clásica. Sin embargo, las fórmulas obtenidas pueden escribirse también en una forma tal que las hace aplicables asimismo a las magnitudes cuánticas. Para esto es necesario considerar, en vez de la magnitud x , el operador cuántico correspondiente $\hat{x}(t)$ y sus componentes de Fourier

$$\hat{x}_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{x}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (121.8)$$

Los operadores $\hat{x}(t)$ y $\hat{x}(t')$, que se refieren a instantes diferentes, en general no conmutan y la función correlación se debe definir ahora como

$$\phi(t' - t) = \overline{\frac{1}{2}[\hat{x}(t)\hat{x}(t') + \hat{x}(t')\hat{x}(t)]}, \quad (121.9)$$

donde el trazo significa que se promedia respecto de las probabilidades cuánticas exactas *. La magnitud $(x^2)_\omega$ se introduce mediante

$$\overline{\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega)} = (x^2)_\omega \delta(\omega + \omega'); \quad (121.10)$$

con esto las relaciones (121.5-7) conservan su forma.

Supondremos que la magnitud x es tal que atribuyéndole un valor determinado (esencialmente diferente de su fluctuación media) se podría caracterizar un determinado estado de equilibrio incompleto. Con otras palabras, el tiempo de relajación para el establecimiento del equilibrio incompleto con el valor dado de x se supone mucho menor que el tiempo de relajación para que se establezca el valor de equilibrio de la misma magnitud x . Esta condición queda satisfecha por una amplia categoría de magnitudes que poseen interés desde el punto de vista físico. Llamaremos a las fluctuaciones de tales magnitudes *fluctuaciones termodinámicas*. En este párrafo, y también en los §§ 122-124, consideraremos las fluctuaciones de este tipo y, además, supondremos que las magnitudes x son clásicas **.

* Recordaremos de nuevo que, según los principios fundamentales de la estadística, el resultado de un promedio es independiente de si se calcula mecánicamente de acuerdo con la función de onda exacta de un estado estacionario del sistema o de si se ha efectuado estadísticamente mediante la distribución de Gibbs. La única diferencia consiste en que en el primer caso el resultado se expresa en función de la energía del cuerpo, y en el segundo caso, como función de su temperatura.

** El resultado final para las fluctuaciones termodinámicas de una magnitud cuántica difiere del resultado para una magnitud clásica en simples cambios de la estructura de las fórmulas, cambios que se indicarán en el § 127 [véase (127.22)].

Supondremos también en lo que sigue de este párrafo que en el proceso de aproximación al equilibrio completo no se produce ninguna otra desviación respecto del equilibrio que, de producirse, exigiría la introducción de nuevas magnitudes para su descripción. Con otras palabras, el estado del cuerpo está por completo determinado, en cada instante, por el valor de x (un caso más general se considerará en el § 124).

Supongamos que en un cierto instante t la magnitud $x(t)$ tiene un valor grande comparado con la fluctuación media. Se puede afirmar en tal caso que en los siguientes instantes el cuerpo tenderá a volver al estado de equilibrio, con lo cual la magnitud x disminuirá. Entonces, y en virtud de las hipótesis hechas más arriba, la rapidez \dot{x} de su variación estará por completo determinada en cada instante por el valor de la propia x en este instante: $\dot{x} = \dot{x}(x)$. Si, con todo, x es relativamente pequeña (pequeña comparada con la amplitud del intervalo de su posible variación), se puede desarrollar $\dot{x}(x)$ en serie de potencias de x y limitarse al término lineal,

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \quad (121.11)$$

donde λ es una constante positiva.

Introduzcamos ahora la magnitud $\xi_x(\tau)$ definida como valor medio de la magnitud $x(t)$ en el instante $t+\tau$ con la condición de que en el instante anterior t tuviera un cierto valor dado x ; un tal valor medio, en general, es diferente de cero. La función de correlación $\phi(\tau)$ se puede escribir, evidentemente, utilizando la función $\xi_x(\tau)$, en la forma

$$\phi(\tau) = \overline{x \xi_x(\tau)} \quad (121.12)$$

donde el promedio se efectúa ya tan sólo respecto de las probabilidades de los diferentes valores de x en el instante inicial t .

Para valores ξ_x grandes comparados con la fluctuación media, de la fórmula (121.11) se sigue que también

$$\frac{d\xi_x(\tau)}{d\tau} = -\lambda \xi_x(\tau). \quad (121.13)$$

Hay que suponer que, análogamente, esta relación es válida también para valores arbitrariamente pequeños $\xi_x(\tau)$. Integrando la relación (121.13) y recordando que, por definición, $\xi_x(0) = x$, se encuentra:

$$\xi_x(\tau) = x e^{-\lambda \tau},$$

y, finalmente, substituyendo en (121.12), obtenemos la fórmula que determina la función correlación temporal:

$$\phi(\tau) = \overline{x^2} e^{-\lambda\tau},$$

Con todo, no hay que perder de vista que, así escrita, esta fórmula vale solamente para $\tau > 0$, ya que en el razonamiento que precede [ecuación (121.13)] era esencial la hipótesis de que el instante $t + \tau$ sigue al instante t . Por otra parte, tenemos idénticamente:

$$\phi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \overline{x(t-\tau)x(t)} = \phi(-\tau),$$

puesto que esta transformación se reduce a un simple cambio en la designación de la variable (cambio de t en $t - \tau$) respecto de la cual se efectúa el promedio. Con otras palabras, $\phi(\tau)$ es una función par de τ .

Por ello, podemos escribir la fórmula definitiva:

$$\phi(\tau) = \overline{x^2} e^{-\lambda|\tau|}, \quad (121.14)$$

aplicable a valores tanto positivos como negativos de τ . Esta función tiene para $\tau = 0$ dos derivadas distintas. Esta circunstancia resulta del hecho de que se han considerado intervalos de tiempo que son grandes comparados con el tiempo necesario para el establecimiento del equilibrio incompleto (equilibrio para el valor dado de x). Un estudio de lo que ocurre para tiempos más cortos, estudio imposible dentro del marco de la teoría termodinámica, conduciría, por supuesto, a que para $\tau = 0$ sería también $d\phi/d\tau = 0$, como debe ser para toda función par de τ .

Una integración elemental da la siguiente expresión para las componentes de Fourier de la función $\phi(\tau)$ definidas de acuerdo con (121.7):

$$(x^2)_\omega = \frac{\lambda}{\pi(\omega^2 + \lambda^2)} \overline{x^2} = \frac{\lambda k}{\pi \beta (\omega^2 + \lambda^2)}. \quad (121.15)$$

[con $\overline{x^2}$ tomado de (112.4)].

Los resultados obtenidos se pueden presentar todavía en otra forma que, con frecuencia, resulta más conveniente para las aplicaciones concretas.

La relación $\dot{x} = -\lambda x$ para la propia magnitud x (y no para su valor medio ξ_x) es válida, conforme se indicó ya, tan sólo para valores de x grandes en comparación con la fluctuación media. Para valores arbitrarios de x , en cambio, escribiremos \dot{x} en la forma

$$\dot{x} = -\lambda x + y, \quad (121.16)$$

que constituye la definición de una nueva magnitud $y(t)$. Aunque la magnitud y no varía su carácter en el curso del tiempo en lo que concierne al valor absoluto de la amplitud de las oscilaciones que experimenta, sin embargo, para grandes valores de x (en el sentido arriba indicado) representa una pequeña cantidad de la que cabe prescindir en la igualdad (121.16).

Multiplicando esta igualdad por $e^{i\omega t}$ e integrando respecto de t entre 0 y T (el término $\dot{x}e^{i\omega t}$ se integra por partes), obtendremos:

$$x_\omega = \frac{y_\omega}{\lambda - i\omega}.$$

Utilizando ahora las fórmulas (121.4) y (121.15), se obtiene:

$$(y^2)_\omega = \frac{\lambda}{\pi} \overline{x^2}. \quad (121.17)$$

Obsérvese la interesante circunstancia de que esta magnitud resulta ser independiente de la frecuencia.

La magnitud (121.17) es, al mismo tiempo, la componente de Fourier del valor medio $y(t) y(t+\tau)$ [de manera semejante a como $(x^2)_\omega$ es la componente de Fourier del valor medio $x(t)x(t+\tau)$]. Pero una función cuyas componentes de Fourier son independientes de la frecuencia es proporcional a la función δ ; es fácil ver que, precisamente,

$$\overline{y(t)y(t+\tau)} = 2\lambda \overline{x^2} \delta(\tau). \quad (121.18)$$

El hecho de que esta expresión se anule para $\tau \neq 0$ significa que los valores de la magnitud $y(t)$, en diferentes instantes, no manifiestan ninguna correlación entre sí. En realidad, esta afirmación es aproximada, claro está, y significa solamente que los valores de la magnitud $y(t)$ están en correlación en intervalos de tiempo que son del orden del tiempo necesario para que se establezca el equilibrio incompleto (equilibrio para el valor dado de x), que, en la teoría aquí expuesta, y como ya se hizo notar, se considera insignificante dada su pequeñez. Observemos, en relación con esto, que todas las fórmulas obtenidas en el presente párrafo para las componentes de Fourier de las diferentes magnitudes, son aplicables tan sólo para frecuencias que son pequeñas comparadas con el recíproco del tiempo de establecimiento del equilibrio incompleto.

§ 122. Simetría de los coeficientes cinéticos

Consideremos un sistema aislado que no se encuentra en estado de equilibrio estadístico, de modo que toda una serie de magnitudes termodinámicas x_1, x_2, \dots, x_n que caracterizan el sistema en conjunto o sus partes individuales tienen valores que no son los de equilibrio (en el primer caso, quedan excluidas las magnitudes que se mantienen constantes para un sistema aislado, por ejemplo, la energía o el volumen). Como en el § 113, convendrá suponer que de estas magnitudes se han restado ya sus valores de equilibrio, de modo que las x_1, x_2, \dots caracterizan directamente en qué grado el sistema se aparta del equilibrio.

Las magnitudes x_1, \dots, x_n cambiarán con el tiempo. Supondremos que el conjunto de estas magnitudes es tal que, mediante ellas, queda del todo determinado el proceso que conduce al equilibrio y que en este proceso no se produce ninguna otra desviación del equilibrio completo (cf. el párrafo anterior). Entonces la rapidez \dot{x}_i con que varía la magnitud x_i en cada estado de no equilibrio es función de los valores x_1, \dots, x_n en este estado:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \dots, x_n). \quad (122.1)$$

Supongamos que el sistema se encuentra en un estado suficientemente próximo al equilibrio; esto significa que se pueden considerar pequeñas las cantidades x_i . Cabe entonces, desarrollando las velocidades \dot{x}_i en potencias de x_1, \dots, x_n , limitarse a los términos de primer orden, es decir, representarlas en forma de combinaciones lineales del tipo

$$\dot{x}_i = - \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} x_k,$$

con ciertos coeficientes constantes λ_{ik} . No pueden haber en este desarrollo términos de orden cero, ya que en el equilibrio (es decir, para $x_1 = 0, x_2 = 0, \dots$) deben también anularse todas las velocidades. Como en el § 113, en lo que sigue prescindiremos del signo de suma; se supondrá que, siempre que se repitan dos índices, se suma respecto de los mismos desde 1 a n . De esta manera *,

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k. \quad (122.2)$$

* En las aplicaciones concretas se encuentran casos en los que el equilibrio completo, al que suponemos se tiende, depende de ciertos parámetros externos (por ejemplo, del volumen, de un campo exterior, etc.), que varían a su vez lentamente con el tiempo; junto con ellos cambian también los valores de equilibrio (medios) de las magnitudes consideradas. Si esta variación es suficientemente lenta, podemos utilizar como antes todas las relaciones expuestas, con la única diferencia de que es imposible convenir en considerar los valores medios \bar{x}_i como iguales a cero en todo instante; designándolos por $x_i^{(0)}$, debemos, por ejemplo, escribir en vez de (122.2)

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}(x_i - x_i^{(0)}). \quad (122.2a)$$

Introduzcamos ahora las derivadas

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} \quad (122.3)$$

de la entropía S del sistema. En un estado de equilibrio la entropía es máxima, de modo que

$$X_1 = 0, \quad X_2 = 0, \dots, \quad X_n = 0, \quad (122.4)$$

y para valores x_i pequeños se puede escribir, limitándonos de nuevo a los términos de primer orden:

$$X_i = \beta_{ik} x_k, \quad (122.5)$$

donde los β_{ik} son constantes. Los coeficientes β_{ik} son las derivadas primeras de X_i , es decir, las derivadas segundas de S ; por ello

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}. \quad (122.6)$$

es decir, estos coeficientes son simétricos respecto de los subíndices i y k , lo que es imposible decir de los coeficientes λ_{ik} en (122.2).

Si de (122.5) se despejan las cantidades x_i en función de las X_i y se substituyen en (122.2), también las velocidades \dot{x}_i resultarán expresadas como combinaciones lineales de las X_i , es decir, obtenemos igualdades de la forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k. \quad (122.7)$$

Las cantidades γ_{ik} se llaman *coeficientes cinéticos*. Demostremos ahora el *principio de simetría de los coeficientes cinéticos* (descubierto por L. ONSAGER, 1931), según el cual

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \quad (122.8)$$

Para demostrarlo, supongamos que las cantidades x_i no son iguales a sus valores medios debido a que el sistema experimenta una fluctuación. Tomemos el valor de una cualquiera de las cantidades x_i en un cierto instante t y el valor de otra cantidad x_k en el instante $t+\tau$ y promediamos el producto $x_i(t)x_k(t+\tau)$ respecto del tiempo t (para un valor dado positivo de τ). Las ecuaciones de la mecánica que describen el movimiento de las partículas del cuerpo (en ausencia de un campo mag-

nético exterior) son simétricas con relación al cambio de signo del tiempo. Por lo tanto, es completamente indiferente el que al calcular el promedio se tome en el instante posterior la cantidad x_k y en el primero la cantidad x_i o al revés. Por consiguiente, los valores medios de los productos $x_i(t)x_k(t+\tau)$ y $x_i(t+\tau)x_k(t)$ deben ser iguales entre sí:

$$\overline{x_i(t)x_k(t+\tau)} = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \quad (122.9)$$

Derivemos esta igualdad respecto de τ y hagamos luego $\tau = 0$. Obtendremos entonces:

$$\overline{x_i x_k} = \overline{x_i x_k}. \quad (122.10)$$

Respecto de esta demostración, y para evitar interpretaciones equivocadas, hay que hacer la observación siguiente. Cambiando el símbolo que representa la variable t respecto de la cual se efectúa el promedio por el símbolo $t - \tau$, obtendremos idénticamente

$$\overline{x_i(t)x_k(t+\tau)} = \overline{x_i(t-\tau)x_k(t)},$$

lo que se puede escribir en la forma

$$\phi_{ik}(\tau) = \phi_{ik}(-\tau), \quad (122.11)$$

donde se ha introducido la notación

$$\phi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \quad (122.12)$$

A primera vista puede parecer que, derivando (122.11) respecto de τ y haciendo luego $\tau = 0$, cabe obtener $\phi_{ik}(0) = 0$. Sin embargo, en realidad, conforme se señaló ya en el § 121, en la aproximación que aquí consideramos las funciones $\phi_{ik}(\tau)$ [al igual que $\phi(\tau)$ en el § 121] tienen en el punto $\tau = 0$ dos derivadas distintas: una para $\tau \rightarrow +0$ y otra para $\tau \rightarrow -0$.

Substituyamos ahora en (122.10) la expresión (122.7) para \dot{x}_i :

$$\overline{x_i \gamma_{ki} X_i} = \overline{\gamma_{il} X_l x_k}.$$

Pero según (113.7) tenemos $\overline{x_i X_l} = \delta_{il}$ y, por lo tanto,

$$\gamma_{kl} \delta_{il} = \gamma_{ki} = \gamma_{il} \delta_{lk} = \gamma_{ik};$$

con esto queda demostrada la relación (122.8).

Acerca de esta relación, sin embargo, hay que hacer las dos salvedades que siguen. Para demostrarla ha sido esencial el utilizar la simetría de las ecuaciones de la mecánica respecto del tiempo. La formulación de esta simetría, sin embargo, es algo diferente en el caso de las fluctuaciones en un cuerpo en rotación uniforme y en el caso de los cuerpos que se encuentran en un campo magnético exterior. En efecto, en estos casos la simetría respecto del cambio de signo del tiempo tiene lugar tan sólo si se cumple la condición de que cambie a la vez de signo la velocidad angular de rotación Ω o el campo magnético H , respectivamente. En consecuencia, para los coeficientes cinéticos, que en estos casos dependen de Ω o de H como parámetros, valdrán las relaciones:

$$\begin{aligned}\gamma_{ik}(\Omega) &= \gamma_{ki}(-\Omega) \\ \gamma_{ik}(H) &= \gamma_{ki}(-H)\end{aligned}\tag{122.13}$$

Además, en el razonamiento se supuso tácitamente que las propias magnitudes x_i son tales que se mantienen invariables al cambiar el signo del tiempo. Sin embargo, si estas magnitudes son proporcionales a las velocidades de movimientos macroscópicos cualesquiera, también ellas cambian de signo al cambiar el signo del tiempo. Es fácil ver que si dos magnitudes cualesquiera x_i y x_k cambian de signo, será válida como antes la relación (122.10) y, por lo tanto, se tendrá también $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$. Pero si una de las magnitudes x_i , x_k cambia de signo, mientras que la otra se conserva constante, tendremos $\dot{x}_i \dot{x}_k = -\dot{x}_i \dot{x}_k$ y entre los correspondientes coeficientes cinéticos existirá la relación

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}.\tag{122.14}$$

De (122.7) y (122.8) se sigue que las velocidades x_i se pueden representar en forma de derivadas

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}\tag{122.15}$$

de una « función generatriz » f que es la forma cuadrática respecto de las magnitudes X_i construida con los coeficientes γ_{ik} :

$$f = \frac{1}{2} \gamma_{ik} X_i X_k. \quad (122.16)$$

Esta función es importante, ya que mediante ella se determina la derivada de la entropía S respecto del tiempo. En efecto, tenemos:

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i} \dot{x}_i = -X_i \dot{x}_i = X_i \frac{\partial f}{\partial X_i}$$

y dado que f es una función homogénea cuadrática de las X_i , por el teorema de Euler se tiene:

$$\dot{S} = 2f. \quad (122.17)$$

A medida que el sistema se acerca al estado de equilibrio, la entropía S debe crecer, tendiendo a un máximo. Por consiguiente, la forma cuadrática f debe ser definida positiva; esto impone determinadas condiciones a los coeficientes γ_{ik} .

De manera por completo análoga a como se ha deducido la relación (122.8), se puede demostrar que si las derivadas respecto del tiempo de las magnitudes X_i se expresan como funciones lineales de las x_i :

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k, \quad (122.18)$$

los coeficientes ζ_{ik} son simétricos:

$$\zeta_{ik} = \zeta_{ki}. \quad (122.19)$$

Por ello, es posible representar las \dot{X}_i como derivadas

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (122.20)$$

de una forma cuadrática

$$f = \frac{1}{2} \zeta_{ik} x_i x_k. \quad (122.21)$$

Utilizando la fórmula (122.5) y recordando que $\beta_{ik} = \beta_{ki}$, tenemos:

$$dS = -X_k dx_k = -\beta_{ki} x_i dx_k = -x_i d(\beta_{ik} x_k) = -x_i dX_i,$$

lo que pone de manifiesto que

$$-\frac{\partial S}{\partial X_i} = x_i \quad (122.22)$$

donde ahora la entropía se supone expresada en función de las magnitudes X_i . Por consiguiente, es posible escribir la derivada \dot{S} también en la forma

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial X_i} \dot{X}_i = -x_i \dot{X}_i = x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = 2f$$

con f dada por (122.21). Comparando con (122.17), vemos que las dos funciones f (122.16) y (122.21) son una y la misma magnitud, sólo que expresada en función de variables diferentes.

Para el sistema constituido por un cuerpo que se encuentra en un campo exterior, la fórmula (122.17) se puede transformar utilizando el hecho de que la variación de la entropía de un sistema aislado al apartarlo del equilibrio, es igual a $-R_{\min}/T_0$, donde R_{\min} es el trabajo mínimo necesario para llevar el sistema del estado de equilibrio al estado dado [véase (20.8)] *. Haciendo también $R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$ (donde E , S , V se refieren al cuerpo y T_0 , P_0 son la temperatura y la presión del medio), obtendremos:

$$\dot{E} = T_0 \dot{S} + P_0 \dot{V} = -2fT_0. \quad (122.23)$$

En particular, si la desviación respecto del equilibrio se produce a temperatura y presión del cuerpo constantes (iguales a T_0 y P_0), se tendrá

$$\dot{\Phi} = -2fT, \quad (122.24)$$

* Gracias a esta relación entre la variación de la entropía y R_{\min} , la definición de las magnitudes X_i se puede escribir también en la forma

$$X_i = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i} \quad (122.3 \text{ a})$$

cuyo empleo es a veces más conveniente que el de la definición (122.3), (cf. (22.7)).

mientras que para temperatura y volumen constantes es:

$$\dot{F} = -2fT. \quad (122.25)$$

§ 123. La función disipativa

El movimiento macroscópico de los cuerpos inmersos en un medio exterior va acompañada, en general, de procesos irreversibles de rozamiento que conducen, en último término, a que cese el movimiento. La energía cinética de los cuerpos se transforma con ello en calor o, como se suele decir, se disipa.

El estudio puramente mecánico de un tal movimiento es, evidentemente, imposible; dado que la energía del movimiento macroscópico se transforma en la energía de movimiento térmico de las moléculas del cuerpo y del medio, este estudio exigiría establecer las ecuaciones del movimiento para todas estas partículas. Por consiguiente, la cuestión de si es o no posible establecer unas ecuaciones del movimiento en el medio que contengan solamente las coordenadas «macroscópicas» de los cuerpos corresponde al campo de la estadística.

Este problema, sin embargo, no se puede resolver de una manera general. Dado que el movimiento interno de los átomos del cuerpo depende, no sólo del movimiento de éste en un instante dado, sino también de la historia previa de este movimiento, en las ecuaciones del movimiento intervendrán, en general, no sólo las coordenadas «macroscópicas» de los cuerpos Q_1, Q_2, \dots, Q_s y sus derivadas primeras y segundas respecto del tiempo, sino también todas las derivadas de orden superior (más exactamente, intervendrá un cierto operador integral de las coordenadas). Claro está, no existe entonces una función de Lagrange para el movimiento macroscópico del sistema, y las ecuaciones del movimiento en casos diferentes tendrán caracteres completamente distintos.

La forma de las ecuaciones del movimiento se puede establecer de manera general cuando es posible suponer que el estado del sistema en un instante queda completamente determinado por los valores de las coordenadas Q_i y las velocidades \dot{Q}_i , pudiéndose prescindir de las derivadas de orden superior (un criterio más preciso de orden de pequeñez debe establecerse en cada caso particular). Además, supondremos que las propias velocidades \dot{Q}_i son suficientemente pequeñas como para que se puedan despreciar sus potencias de grado superior. Finalmente, supondremos que el movimiento en cuestión representa un conjunto de pequeñas oscilaciones en torno de ciertas posiciones de equilibrio —caso éste con el que de ordinario nos encontramos en relación con este tipo de problemas; en estas condiciones, convendremos en elegir las coordenadas Q_i de tal manera que en las posiciones de equilibrio sea $Q_i = 0$. Entonces la energía cinética del sistema $K(Q_i)$ será una función cuadrática de las velocidades \dot{Q}_i , independiente de las coordenadas Q_i ; en cambio, la energía potencial $U(Q_i)$ debida a la acción de las fuerzas externas, será una función cuadrática de las coordenadas Q_i .

Introduzcamos los impulsos generalizados P_i definiéndolos, como de ordinario, por

$$P_i = \frac{\partial K(Q_i)}{\partial Q_i}. \quad (123.1)$$

Estas igualdades definen los impulsos como combinaciones lineales de las velocidades. Despejando mediante ellas las velocidades en función de los impulsos y substituyéndolas en la energía cinética, obtendremos esta última en forma de función cuadrática de los impulsos, cumpliéndose además las igualdades

$$Q_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \quad (123.2)$$

Si se prescinde por completo de los procesos de disipación, las ecuaciones del movimiento serán las ecuaciones ordinarias de la mecánica, según las cuales las derivadas de los impulsos respecto del tiempo son iguales a las correspondientes fuerzas generalizadas:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i}. \quad (123.3)$$

Observemos ante todo que las ecuaciones (123.2-3) se encuentran en acuerdo formal con el principio de simetría de los coeficientes cinéticos establecidos en el § 122, si por las magnitudes x_1, x_2, \dots, x_{2s} introducidas allí entendemos ahora las coordenadas Q_i y los impulsos P_i . En efecto, el trabajo mínimo necesario para llevar los cuerpos del estado de reposo en las posiciones de equilibrio a las posiciones Q_i con impulsos P_i es $R_{\min} = K(P_i) + U(Q_i)$. Por ello, el papel de las magnitudes X_1, X_2, \dots, X_{2s} lo representarán las derivadas (véase la nota de la página 46!):

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial Q_i},$$

$$X_{P_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial K}{\partial P_i},$$

y las ecuaciones (123.2-3) corresponderán a las relaciones (122.7), siendo

$$\gamma_{Q_i P_i} = -T = -\gamma_{P_i Q_i}$$

de acuerdo con la regla (122.14) [se trata aquí de un caso en el que una de las magnitudes (Q_i) permanece invariable al cambiar el signo del tiempo mientras que otra (P_i), cambia de signo].

Según las relaciones generales (122.7), podemos ahora escribir las ecuaciones del movimiento teniendo en cuenta los procesos disipativos añadiendo a los segundos miembros de las igualdades (122.2-3) ciertas combinaciones lineales suplementarias de las magnitudes X_{Qi} , X_{Pi} , pero de tal manera que siga cumpliéndose la condición de simetría impuesta a los coeficientes cinéticos. Es fácil ver, sin embargo, que las igualdades (123.2) deben conservarse tal cual están; en efecto, estas igualdades representan, simplemente, una consecuencia de la definición de los impulsos (123.1), definición que nada tiene que ver con la existencia o no existencia de procesos disipativos. Por esto se llega a la conclusión de que a las igualdades (123.3) se pueden añadir solamente combinaciones lineales de las magnitudes X_{Pi} (es decir, de las derivadas $\partial K / \partial P_i$); en caso contrario, quedaría violada la simetría de los coeficientes cinéticos.

Obtenemos de esta manera un sistema de ecuaciones de la forma

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^s \gamma_{ik} \frac{\partial K}{\partial P_k},$$

donde los coeficientes constantes γ_{ik} están ligados por las relaciones

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \quad (123.4)$$

Substituyendo $\partial K / \partial P_k = \dot{Q}_k$, escribiremos finalmente:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^s \gamma_{ik} \dot{Q}_k. \quad (123.5)$$

Éste es precisamente el sistema buscado de ecuaciones del movimiento. Vemos así que la existencia de procesos de disipación conduce, en la aproximación considerada, a que aparezcan fuerzas de rozamiento adicionales que dependen linealmente de las velocidades del movimiento. Como consecuencia de las relaciones (123.4), estas fuerzas se pueden escribir en forma de derivada respecto de las coordenadas de una función cuadrática

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k, \quad (123.6)$$

llamada *función disipativa*. Entonces

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \quad (123.7)$$

Introduciendo la función de Lagrange $L = K - U$, estas ecuaciones del movimiento se pueden escribir en la forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \quad (123.8)$$

que difiere de la forma ordinaria de las ecuaciones de Lagrange en la derivada de la función disipativa que aparece en el segundo miembro.

La existencia de rozamiento conduce a una disminución de la energía mecánica total ($K + U$) de los cuerpos que se mueven. De acuerdo con los resultados generales del § 122, la rapidez de esta disminución viene determinada por la función disipativa. Teniendo en cuenta que hay una cierta diferencia entre las notaciones adoptadas aquí y las del § 122, demostraremos esto de nuevo. Tenemos:

$$\frac{d}{dt}(K+U) = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right) = \sum_i \dot{Q}_i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)$$

o bien, substituyendo (123.7) y teniendo en cuenta que la función disipativa es una forma cuadrática:

$$\frac{d}{dt}(K+U) = - \sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f, \quad (123.9)$$

como debía ser.

Finalmente, obsérvese que cuando existe un campo magnético exterior las ecuaciones del movimiento tienen la forma (123.5), como antes, con la única diferencia de que en vez de (123.4) será:

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Debido a esto, sin embargo, no existirá una función disipativa cuyas derivadas determinen las fuerzas de rozamiento; por ello, las ecuaciones del movimiento no se podrán escribir en la forma (123.7).

§ 124. Correlación temporal de las fluctuaciones de varias magnitudes

Los resultados obtenidos en el § 121 para la función correlación temporal correspondiente a una magnitud que fluctúa, se pueden generalizar al caso de las fluctuaciones en las que varias magnitudes termodinámicas x_1, x_2, \dots, x_n se desvian simultáneamente de sus valores de equilibrio.

Por analogía con la definición (121.1), introduciremos las funciones correlación

$$\phi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \quad (124.1)$$

Éstas satisfacen idénticamente las relaciones

$$\phi_{ik}(\tau) = \phi_{ki}(-\tau) \quad (124.2)$$

[véase (122.11)].

En vez de (121.7) tenemos ahora

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{ik} e^{i\omega\tau} d\tau \quad (124.3)$$

donde las magnitudes $(x_i x_k)_\omega$ se determinan por

$$\overline{x_i x_k}_{\omega\omega'} = (x_i x_k)_\omega \delta(\omega + \omega'). \quad (124.4)$$

Consideremos el valor medio $\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)}$. Substituyendo $X_k = \beta_{kl}x_l$, se tendrá:

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \beta_{kl}\phi_{il}(\tau).$$

Por otra parte, introduciendo los valores medios $\Xi_k(\tau)$ de las magnitudes X_k y los valores medios $\xi_k(\tau)$ de las magnitudes x_k en el instante $t+\tau$ para valores dados de todas las x_1, x_2, \dots en el instante t , se puede escribir [cf. (121.12)]:

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \overline{x_i \Xi_k(\tau)}.$$

Derivemos los dos miembros de esta ecuación respecto de τ , y substituyamos luego en vez de las derivadas $d\Xi_k/d\tau$ las expresiones

$$\dot{\Xi}_k = -\zeta_{kl}\xi_l$$

con los mismos coeficientes que en (122.18). Teniendo en cuenta que $\overline{x_i \xi_l(\tau)} = \phi_{li}(\tau)$, obtendremos el sistema de ecuaciones

$$\beta_{kl} \frac{d\phi_{li}}{d\tau} = -\zeta_{kl}\phi_{li} \quad (\tau > 0), \quad (124.5)$$

que determina la dependencia de las funciones ϕ_{ik} respecto de τ ; hay que recordar que, en esta forma, el sistema vale solamente para $\tau > 0$ (cf. § 121).

Para calcular las componentes de Fourier de las funciones ϕ_{ik} multipliquemos los dos miembros de la igualdad (124.3) por $e^{i\omega\tau}$ e integremos respecto de τ entre los límites 0 e ∞ . Integrando por partes y teniendo en cuenta que $\phi_{ik}(\infty) = 0$, se encuentra:

$$-\beta_{kl}\phi_{li}(0) - i\omega\beta_{kl} \int_0^\infty \phi_{li}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = -\zeta_{kl} \int_0^\infty \phi_{li}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau.$$

Pero de acuerdo con (113.8)

$$\phi_{li}(0) = \overline{x_i x_l} = \beta_{li}^{-1}$$

de modo que

$$(\zeta_{kl} - i\omega\beta_{kl}) \int_0^\infty \phi_{li}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = \delta_{kl}.$$

De aquí se sigue:

$$\int_0^\infty \phi_{li} e^{i\omega\tau} d\tau = (\zeta - i\omega\beta)_{li}^{-1}$$

donde $(\zeta - i\omega\beta)_{ii}^{-1}$ son las componentes de la matriz inversa de la matriz $(\zeta - i\omega\beta)_{ii}$. Substituyendo τ por $-t$, ω por $-i\omega$ y utilizando la relación (124.2), se obtiene:

$$\int_{-\infty}^0 \phi_{ii}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = (\zeta + i\omega\beta)_{ii}^{-1}.$$

Finalmente, sumando ambas igualdades, se llega a la fórmula

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{ii}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = (\zeta - i\omega\beta)_{ii}^{-1} + (\zeta + i\omega\beta)_{ii}^{-1}, \quad (124.6)$$

que determina las componentes de Fourier buscadas y que generaliza, por consiguiente, la fórmula (121.15)*

La matriz de las magnitudes β_{ii} es siempre simétrica. Cuando no existe campo magnético también son simétricas las ζ_{ii} y, por ello, lo mismo valdrá para la matriz $\zeta_{ii} \pm i\omega\beta_{ii}$ y, en consecuencia, será también simétrica su matriz inversa**.

De manera semejante a como se hizo al final del § 121, los resultados obtenidos se pueden presentar en otra forma introduciendo nuevas magnitudes Y_i de acuerdo con

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}x_k + Y_i; \quad (124.7)$$

* Si se tiene solamente una magnitud x , resulta:

$$2\pi(x^2)_\omega = \frac{1}{\zeta - i\omega\beta} + \frac{1}{\zeta + i\omega\beta} = \frac{2\zeta}{\zeta^2 + \omega^2\beta^2}.$$

Por definición de las magnitudes λ , β , ζ en este caso es, simplemente,

$$X = \beta x, \quad \dot{X} = -\zeta x, \quad \dot{x} = -\lambda x;$$

por ello $\zeta = \lambda\beta$, con lo que volvemos a (121.15).

** Si una de las magnitudes x_i (por ejemplo, la x_1) cambia de signo al invertir el sentido del tiempo, los correspondientes elementos de matriz (124.6) deben ser antisimétricos. Así es, en efecto, ya que en este caso $\zeta_{ii} = -\zeta_{ii}$ (cf. (122.14)) y los coeficientes $\beta_{ii} = 0$. Esto último se sigue de que β_{ii} son los coeficientes del producto $x_i x_i$ en la forma cuadrática que determina la variación de la entropía al desviarse el sistema del equilibrio. Dado que la entropía es invariante respecto de la inversión del tiempo, y el producto $x_i x_i$ cambia de signo, la entropía no puede contener este término, es decir, $\beta_{ii} = 0$.

se puede prescindir de estas cantidades cuando las x_k llegan a ser mayores que sus fluctuaciones medias. Exactamente de manera análoga a como se procedió en el § 121, obtendremos después de un simple cálculo la fórmula siguiente:

$$(Y_t Y_k)_\omega = \frac{1}{2\pi} (\zeta_{tk} + \zeta_{kt}). \quad (124.8)$$

De nuevo, estas magnitudes resultan ser independientes de ω .

Para las magnitudes y_i , definidas de acuerdo con

$$\dot{x}_t = -\gamma_{ik} X_k + y_t, \quad (124.9)$$

vale una fórmula análoga

$$(y_t y_k)_\omega = \frac{1}{2\pi} (\gamma_{tk} + \gamma_{kt}). \quad (124.10)$$

Esta fórmula es evidente sin más cálculos si se tiene en cuenta que entre las magnitudes x_i y las magnitudes X_i existe una relación recíproca: así como X_i son las derivadas de la entropía respecto de las x_i , también, recíprocamente, las magnitudes x_i son iguales a las derivadas de la entropía respecto de las X_i .

Obsérvese también la fórmula

$$y_t(t) y_k(t+\tau) = (\gamma_{tk} + \gamma_{kt}) \delta(\tau) \quad (124.11)$$

que corresponde a la fórmula (124.10); de la misma manera, (121.18) corresponde a (121.17).

Para el empleo en la práctica, las fórmulas (124.8) y (124.10) tienen la ventaja de que en ellas intervienen las componentes de las propias matrices ζ_{ik} y γ_{ik} , y no de sus inversas.

Como ejemplo de aplicación de las fórmulas obtenidas consideremos las fluctuaciones de un oscilador unidimensional. Con otras palabras, consideremos un cuerpo en reposo en una posición de equilibrio ($Q = 0$), pero capaz de efectuar pequeñas oscilaciones respecto de una coordenada macroscópica Q . Debido a las fluctuaciones, la coordenada Q experimentará de hecho ciertas desviaciones respecto del valor $Q = 0$. El cuadrado medio de esta desviación viene determinado directamente por el coeficiente de la fuerza cuasielástica que actúa sobre el cuerpo cuando éste se aparta del equilibrio.

Escribamos la energía potencial del oscilador en la forma

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2,$$

donde m es su « masa » (es decir, el coeficiente de proporcionalidad entre el impulso generalizado P y la velocidad \dot{Q} : $P = m\dot{Q}$) y ω_0 es la frecuencia de las vibraciones libres (cuando no existe rozamiento). Entonces la fluctuación cuadrática media (cf. el problema 7 del § 114) será igual a

$$\bar{Q^2} = \frac{T}{m\omega_0^2}$$

Mayor interés, sin embargo, presenta el cálculo de las « componentes de Fourier » de las fluctuaciones de la coordenada. Lo efectuaremos para el caso general en que las vibraciones del oscilador van acompañadas de rozamiento.

Las ecuaciones del movimiento del oscilador con rozamiento se escriben:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m} \quad (124.12)$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m}, \quad (124.13)$$

donde $\gamma P/m = -\gamma Q$ es la « fuerza de rozamiento ». Conforme se explicó en el párrafo anterior, si se consideran Q y P como magnitudes x_1 y x_2 , las correspondientes X_1 y X_2 serán: $m\omega_0^2 Q/T$ y P/mT . Las ecuaciones (124.12-13) representan en este caso el papel de las relaciones $\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k$ de modo que

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \quad \gamma_{22} = \gamma T.$$

Para aplicar estas ecuaciones a las fluctuaciones escribiremos (124.13) en la forma

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m} + y. \quad (124.14)$$

en cambio, la ecuación (124.12), que es la que define el impulso, hay que conservarla tal cual. De acuerdo con la fórmula (124.10), obtenemos sin más:

$$(y^2)_\omega = \frac{1}{\pi} \gamma_{22} = \frac{\gamma T}{\pi}.$$

Finalmente, para obtener a partir de aquí las magnitudes buscadas $(Q^2)_\omega$, escribiremos, haciendo $P = m\dot{Q}$ en (124.14) *:

$$m\ddot{Q} + \gamma\dot{Q} + m\omega_0^2 Q = y. \quad (124.15)$$

Multiplicando esta igualdad por $e^{i\omega t}$ e integrando respecto del tiempo, se encuentra:

$$(-m\omega^2 - i\omega\gamma + m\omega_0^2)Q_\omega = y_\omega$$

de donde, finalmente:

$$(Q^2)_\omega = \frac{\gamma T}{\pi[m^2(\omega^2 - \omega_0^2) + \omega^2\gamma^2]}. \quad (124.16)$$

§ 125. Susceptibilidad generalizada

Es imposible obtener una fórmula general para la distribución espectral de las fluctuaciones no termodinámicas, análoga a la del tipo (121.15) para las fluctuaciones termodinámicas. Sin embargo, en un cierto número de casos es posible vincular las propiedades de las fluctuaciones no termodinámicas a magnitudes que caracterizan el comportamiento del cuerpo bajo la acción de determinados agentes externos. Puede tratarse en tales casos tanto de fluctuaciones de magnitudes clásicas, como de magnitudes de naturaleza cuántica.

Las magnitudes físicas de esta categoría tienen la propiedad de que para cada una de ellas existe una acción exterior tal que ésta se traduce en que aparezca en el hamiltoniano del cuerpo un operador de perturbación de la forma

$$\hat{V} = -\hat{x}f(t) \quad (125.1)$$

* Al considerar (124.15) como «ecuación del movimiento» de un oscilador que fluctúa, la magnitud y se llama a veces *fuerza aleatoria* que actúa sobre el oscilador.

donde \hat{x} es el operador cuántico de la magnitud física dada y la «fuerza perturbadora» f es una función dada del tiempo *.

El valor medio cuántico \bar{x} cuando existe una tal perturbación es diferente de cero (mientras que en el estado de equilibrio y cuando no existe perturbación es $x=0$) y se puede representar en la forma $\hat{\alpha}f$, donde $\hat{\alpha}$ es un operador integral lineal cuyo efecto sobre la función $f(t)$ viene determinado por una fórmula del tipo

$$\bar{x}(t) = \hat{\alpha}f = \int_0^{\infty} K(\tau) f(t-\tau) d\tau \quad (125.2)$$

donde $K(\tau)$ es una función del tiempo que depende de las propiedades del cuerpo. El valor \bar{x} en el instante t puede depender, claro está, sólo de los valores de la «fuerza» f en los instantes precedentes (y no en los siguientes); la expresión (125.2) satisface esta condición.

Toda perturbación dependiente del tiempo se puede reducir, mediante un desarrollo de Fourier, a un conjunto de componentes monocromáticas que dependen del tiempo como $e^{-i\omega t}$. Para una tal perturbación, la relación entre \bar{x} y f toma la forma

$$\bar{x} = \alpha(\omega)f, \quad (125.3)$$

donde la función $\alpha(\omega)$ se define por

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} K(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (125.4)$$

Dar esta función determina completamente el comportamiento del cuerpo bajo la acción de la perturbación. Llamaremos a α *susceptibilidad generalizada*. Esta magnitud representa un papel fundamental en la teoría que se expone a continuación, ya que en función de ella se expresan, conforme veremos, las fluctuaciones de la magnitud x **.

* Así, f puede ser un campo eléctrico exterior y x el momento eléctrico dipolar que el campo determina en este cuerpo.

** En el ejemplo presentado más arriba α representa la polarizabilidad eléctrica del cuerpo.

La magnitud α así definida resulta más conveniente que la magnitud $Z(\omega) = -1/i\omega\alpha$ utilizada de ordinario y llamada *impedancia generalizada*; ésta es el coeficiente que aparece en la relación $f = Zx$.

La función $\alpha(\omega)$, en general, es compleja. Designemos por α' y α'' su parte real y su parte imaginaria:

$$\alpha = \alpha' + i\alpha''. \quad (125.5)$$

De la definición (125.4) se sigue, sin más, que

$$\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega). \quad (125.6)$$

Separando aquí las partes real e imaginaria, se encuentra:

$$\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega), \quad \alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega), \quad (125.7)$$

es decir, $\alpha'(\omega)$ es función par de la frecuencia, y $\alpha''(\omega)$, función impar. Para $\omega = 0$ la función $\alpha''(\omega)$ cambia de signo pasando por cero (o, en algunos casos, pasando por infinito).

Hay que subrayar que la propiedad (125.6) traduce simplemente el hecho de que la relación entre operadores $\bar{x} = \hat{\alpha}f$ debe conducir a valores \bar{x} reales para cualquier f real. Si la función $f(t)$ viene dada por la expresión real

$$f = \frac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}), \quad (125.8)$$

aplicando el operador $\hat{\alpha}$ a cada uno de los dos términos se obtiene

$$\bar{x} = \frac{1}{2}[\alpha(\omega)f_0 e^{-i\omega t} + \alpha(-\omega)f_0^* e^{i\omega t}]; \quad (125.9)$$

la condición de que esta expresión sea real coincide con la expresión (125.6).

Cuando $\omega \rightarrow \infty$ la función $\alpha(\omega)$ tiende a un valor límite real α_∞ . Para concretar, supondremos en lo que sigue que este límite es igual a cero: que α_∞ sea diferente de cero exige tan sólo cambios insignificantes y evidentes en algunas de las fórmulas que se obtienen.

El cambio de estado del cuerpo bajo la acción de la « fuerza » f va acompañado de la absorción (dissipación) de energía; la fuente de esta energía es la acción exterior, y después de ser absorbida por el cuerpo se transforma en éste en calor. Esta dissipación se puede expresar también en función de la magnitud α . Nos valdremos para ello de la igualdad

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial t}.$$

según la cual la derivada respecto del tiempo de la energía media de un cuerpo es igual al valor medio de la derivada parcial respecto del tiempo del hamiltoniano del mismo (véase § 11). Dado que, en el hamiltoniano, tan sólo la perturbación \hat{V} depende explícitamente del tiempo, tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = -\bar{x} \frac{df}{dt}. \quad (125.10)$$

Esta relación representa un importante papel en las aplicaciones de la teoría expuesta. Si conocemos la expresión que da la variación de la energía en un proceso concreto cualquiera, se puede entonces establecer, comparándola con (125.10), qué magnitud representa el papel de «fuerza» f respecto de la variable que nos interesa x .

La disipación media de energía (por segundo) Q se puede obtener a partir de (125.10) substituyendo \bar{x} por el valor (125.9) y promediando en un período de la perturbación exterior. Los términos que contienen $e^{\pm 2i\omega t}$ se anulan y encontramos así:

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^* - \alpha)|f_0|^2 = \frac{\omega}{2}\alpha''|f_0|^2. \quad (125.11)$$

Vemos, por consiguiente, que la parte imaginaria de la susceptibilidad determina la disipación de energía. Dado que todo proceso real va acompañado siempre de una cierta disipación ($Q > 0$), llegamos al importante resultado de que para todos los valores positivos de la variable ω la función α'' es diferente de cero y positiva.

Mediante la utilización del formalismo matemático de la teoría de funciones de variable compleja, resulta posible obtener algunas relaciones muy importantes válidas para la función $\alpha(\omega)$. Consideremos ω como una variable compleja ($\omega = \omega' + i\omega''$) y veamos cuáles son las propiedades de la función $\alpha(\omega)$ en el semiplano superior de esta variable. De la definición (125.4) y del hecho de que $K(\tau)$ es finita para todos los valores positivos de τ se sigue que $\alpha(\omega)$ es una función uniforme en todo el semiplano superior y finita en él, es decir, no tiene puntos singulares en dicho semiplano. En efecto, para $\omega'' > 0$, en el integrando de la expresión (125.4) se tiene el factor $e^{-\tau\omega''}$ que decrece exponencialmente, y dado que también la función $K(\tau)$ es finita en todo el dominio de integración, la integral es convergente. La función $\alpha(\omega)$ carece de singularidades incluso sobre el propio eje real ($\omega'' = 0$),

con tan sólo la posible excepción del origen de coordenadas [†]. Conviene hacer notar que la conclusión de que en el semiplano superior la función $\alpha(\omega)$ carece de puntos singulares es, desde el punto de vista físico, una consecuencia del principio de causalidad. Este último se traduce en que la integración en (125.2) se extiende solamente a instantes que preceden al instante dado t , como resultado de lo cual en la fórmula (125.4) el intervalo de integración se extiende precisamente de 0 a ∞ (y no de $-\infty$ a $+\infty$).

De la definición (125.4) resulta además, evidentemente, que

$$\alpha(-\omega^*) = \alpha^*(\omega). \quad (125.12)$$

Esta igualdad generaliza la relación (125.6) válida para valores reales de ω . En particular, para valores puramente imaginarios de ω tenemos: $\alpha(i\omega'') = \alpha^*(i\omega'')$, es decir, sobre el eje imaginario la función $\alpha(\omega)$ es real.

Demostremos ahora el siguiente teorema: la función $\alpha(\omega)$ no toma valores reales en ningún punto del semiplano superior a distancia finita, con la única excepción de los puntos del eje imaginario; sobre éste, $\alpha(\omega)$ decrece con monotonía desde un cierto valor positivo $\alpha_0 > 0$ para $\omega = i0$ hasta cero para $\omega = i\infty$. En particular, de aquí se seguirá que la función $\alpha(\omega)$ carece de ceros en el semiplano superior.

Para demostrarlo [‡] nos apoyaremos en el conocido teorema de la teoría de funciones de variable compleja según el cual la integral

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega} \frac{d\omega}{\alpha(\omega) - a} \quad (125.13)$$

a lo largo de un contorno cerrado C es igual a la diferencia entre el número de ceros y el número de polos de la función $\alpha(\omega) - a$ en el dominio limitado por dicho contorno. Sea a un número real y tomemos para C el contorno formado por el eje real y una semicircunferencia que tiende a infinito en el semiplano superior (fig. 54). Supongamos primero que α_0 es finito. Dado que en el semiplano superior la función $\alpha(\omega)$, y por consiguiente $\alpha(\omega) - a$, no tiene polos, la integral en cuestión da simplemente el número de ceros de la diferencia $\alpha - a$, es decir, el número de puntos en los que $\alpha(\omega)$ toma el valor real a .

[†] En cambio, en el semiplano inferior la definición (125.4) es inaplicable, ya que la integral diverge. Por ello, la función $\alpha(\omega)$ se puede definir en dicho semiplano tan sólo como prolongación analítica de la expresión (125.4) a partir del semiplano superior. En este dominio la función tiene, en general, puntos singulares.

[‡] La demostración que aquí se da se debe a N. N. MEIMAN.

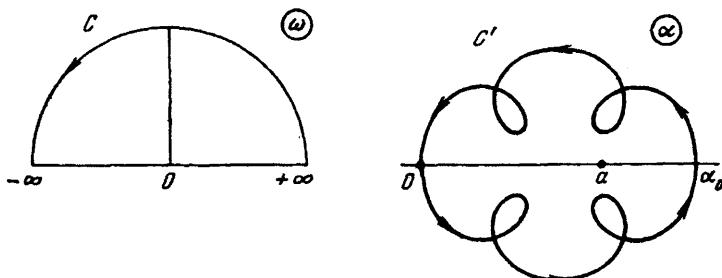


FIG. 54.

Para calcular la integral la escribiremos en la forma

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{C'} \frac{d\alpha}{\alpha - a},$$

donde la integración se efectúa a lo largo del contorno C' en el plano complejo de la variable α , que es la imagen del contorno C del plano ω . Toda la semicircunferencia infinitamente alejada tiene por imagen el punto $\alpha = 0$, mientras que al origen de coordenadas ($\omega = 0$) corresponde otro punto también real α_0 . En cambio, los semiejes positivo y negativo reales se transforman en el plano α en ciertas curvas muy complicadas (que, en general, se cortan a sí mismas) situadas por completo en los semiplanos superior e inferior, respectivamente. El hecho de que estas curvas no cortan al eje de abscisas en ningún punto (salvo los puntos $\alpha = 0$ y $\alpha = \alpha_0$) es esencial y resulta de que α no toma valores reales para ningún valor finito real de ω (salvo $\omega = 0$). Debido a esta propiedad del contorno C' , la variación total del argumento del número complejo $\alpha - a$ al recorrer aquél es igual a 2π (si el número a se encuentra entre 0 y α_0 , como se representa en la figura 54) o a cero (si a se encuentra fuera de dicho intervalo), con independencia del número de intersecciones del contorno consigo mismo. De aquí se deduce que la expresión (125.13) es igual a 1 para $0 < a < \alpha_0$ y a cero para cualquier otro valor de a .

De esta manera llegamos a la conclusión de que la función $\alpha(\omega)$ toma cada valor real a de aquel intervalo una sola vez en el semiplano superior (y ni una sola vez los valores que se encuentran fuera de dicho intervalo). De aquí cabe concluir, ante todo, que sobre el eje imaginario, donde la función $\alpha(\omega)$ es real, ésta no puede tener ni máximo ni mínimo: en el caso contrario, tomaría algún valor por lo menos dos veces. Por consiguiente, sobre el eje imaginario, la función $\alpha(\omega)$ varía de manera monótona, tomando aquí y solamente aquí todos los valores reales desde α_0 hasta cero, y cada uno una sola vez.

Si $\alpha_0 = \infty$ [es decir, si $\alpha(\omega)$ presenta un polo en el punto $\omega = 0$] la demostración que precede se modifica tan sólo en el sentido de que en el movimiento (en el plano ω) a lo largo del eje real hay que evitar el origen de coordenadas dejándolo a la derecha mediante una semicircunferencia infinitamente pequeña. El cambio del contorno C' en la figura 54 puede representarse entonces como el resultado de llevar α_0 al infinito. En este caso, la función $\alpha(\omega)$ disminuye con monotonía desde $+\infty$ hasta 0 sobre el eje imaginario.

Deduzcamos ahora una fórmula que liga entre sí la parte imaginaria y la parte real de la función $\alpha(\omega)$. Para ello elegimos cualquier valor real positivo $\omega = \omega_0$ e integremos la expresión $\alpha/(\omega - \omega_0)$ a lo largo del contorno representado en la figura 55. Este contorno se extiende a lo largo de todo el eje real, rodeando por arriba el punto $\omega = \omega_0 > 0$ [y también el punto $\omega = 0$, si este último es un polo de la función $\alpha(\omega)$]. El contorno se cierra por una semicircunferencia de radio infinito. En el infinito $\alpha \rightarrow 0$ y, por lo tanto, la función $\alpha/(\omega - \omega_0)$ tiende a cero más rápidamente que $1/\omega$. Por ello, la integral

$$\int_C \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega$$

converge; pero dado que $\alpha(\omega)$ carece de puntos singulares en el semiplano superior y el punto $\omega = \omega_0$ se ha excluido del dominio de integración, la función $\alpha/(\omega - \omega_0)$ es analítica en todo el dominio interior al contorno C y la integral en cuestión es igual a cero.

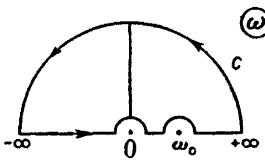


FIG. 55

La integral a lo largo de la semicircunferencia alejada infinitamente tiende a cero. El punto ω_0 se evita mediante una semicircunferencia infinitamente pequeña (de radio $\rho \rightarrow 0$). El sentido es el correspondiente a las agujas de un reloj y da en la integral una contribución igual a $-i\pi\alpha(\omega_0)$. Si α_0 es finito, no hay necesidad de evitar el origen de coordenadas y la integración a lo largo de todo el eje real, por consiguiente, conduce a

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega \right\} - i\pi\alpha(\omega_0) = 0.$$

El primer término es la integral de $-\infty$ a $+\infty$ entendida en el sentido de valor principal. Caracterizando esta circunstancia, como se suele hacer, mediante un trazo en el signo de integral, tenemos:

$$i\pi\alpha(\omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega. \quad (125.14)$$

La variable de integración ω toma aquí solamente valores reales. Designémosla ahora por la letra ξ y representemos por ω el valor real dado ω_0 ; escribamos también la función $\alpha(\omega)$ de la variable real ω en la forma $\alpha = \alpha' + i\alpha''$. Separando en (125.14) la parte real y la parte imaginaria, encontramos finalmente las dos fórmulas que siguen:

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi \quad (125.15)$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi. \quad (125.16)$$

Estas fórmulas fueron obtenidas por primera vez por H. KRAMERS y R. KRONIG (1927). Hay que subrayar que la única propiedad esencial de la función $\alpha(\omega)$ utilizada al deducir estas fórmulas es la no existencia de puntos singulares en el semiplano superior *. Por esto cabe decir que las fórmulas de Kramers-Kronig [como la propiedad señalada de la función $\alpha(\omega)$] son consecuencias directas del principio de causalidad.

Utilizando el carácter impar de la función $\alpha''(\xi)$, (125.15) puede escribirse también en la forma

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi + \omega} d\xi,$$

* En lo que concierne a la propiedad $\alpha \rightarrow 0$ para $\omega \rightarrow \infty$, ésta no es esencial: si el límite α_∞ fuera diferente de cero, solamente sería necesario considerar la diferencia $\alpha - \alpha_\infty$ en vez de α , con la correspondiente modificación evidente de las fórmulas (125.15-16).

o bien

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \alpha''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi. \quad (125.17)$$

Si la función $\alpha(\omega)$ tiene un polo en el punto $\omega = 0$, cerca del cual es $\alpha = iA/\omega$, evitar este polo siguiendo la semicircunferencia introduce en la integral el término real suplementario $-A/\omega_0$ que debe añadirse al primer miembro de la igualdad (125.14). Este mismo término aparece, por consiguiente, también en la fórmula (125.16):

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{A}{\omega}, \quad (125.18)$$

Las fórmulas (125.15) o (125.17), en cambio, no varían.

Deduzcamos, además, una fórmula que expresa los valores de $\alpha(\omega)$ sobre el semieje imaginario positivo en función de los valores $\alpha''(\omega)$ sobre el eje real. Consideremos para ello la integral

$$\int \frac{\omega \alpha(\omega)}{\omega^2 + \omega_0^2} d\omega$$

a lo largo del contorno formado por el eje real y una semicircunferencia del semiplano superior infinitamente alejada (ω_0 es un número real). Esta integral se expresa en función del residuo del integrando correspondiente al polo $\omega = i\omega_0$. Por otra parte, la integral a lo largo de la semicircunferencia de radio infinito se anula, de modo que obtenemos:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\omega \alpha(\omega)}{\omega^2 + \omega_0^2} d\omega = i\pi\alpha(i\omega_0).$$

En el primer miembro de la igualdad, la parte real de la integral se anula, dado que la función que se integra es impar. Cambiando también las notaciones ω_0 y ω por ω y ξ , obtenemos en definitiva:

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \alpha''(\xi)}{\omega^2 + \xi^2} d\xi. \quad (125.19)$$

Si se integran los dos miembros de esta relación respecto de ω , se obtiene:

$$\int_0^\infty \alpha(i\omega) d\omega = \int_0^\infty \alpha''(\omega) d\omega. \quad (125.20)$$

§ 126. Fluctuaciones no termodinámicas de una magnitud

Supongamos que el cuerpo al que se refiere la magnitud x se encuentra en determinado estado estacionario (el n -ésimo). El valor medio (121.10) se calcula como elemento diagonal de matriz correspondiente del operador

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega) = \frac{1}{2} \sum_m [(x_\omega)_{nm} (x_{\omega'})_{mn} + (x_{\omega'})_{nm} (x_\omega)_{mn}] \quad (126.1)$$

donde la suma se extiende a todo el espectro de niveles de energía (debido a que el operador \hat{x}_ω es complejo, los dos términos entre paréntesis rectos no son iguales).

Que el operador \hat{x} dependa del tiempo significa que el cálculo de sus elementos de matriz debe efectuarse a partir de las funciones de onda dependientes del tiempo. Por ello, tenemos:

$$(x_\omega)_{nm} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} x_{nm} e^{i(\omega_{nm} + \omega)t} dt = x_{nm} \delta(\omega_{nm} + \omega) \quad (126.2)$$

donde x_{nm} es el elemento de matriz ordinario, independiente del tiempo, del operador \hat{x} expresado en función de las coordenadas de las partículas del cuerpo, y $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ es la frecuencia de la transición entre los estados n y m . De esta manera,

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega) = \frac{1}{2} \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega_{nm} + \omega)\delta(\omega_{mn} + \omega') + \delta(\omega_{nm} + \omega')\delta(\omega_{mn} + \omega)]$$

(se ha tenido aquí en cuenta que $x_{nm} = x_{mn}^*$, dado que x es real). Los productos de funciones δ dentro de los paréntesis rectos se pueden escribir también, evidentemente, en la forma

$$\delta(\omega_{nm} + \omega)\delta(\omega + \omega') + \delta(\omega_{mn} + \omega)\delta(\omega + \omega').$$

Comparando luego con (121.10), obtendremos la siguiente fórmula:

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2} \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega + \omega_{mn})]. \quad (126.3)$$

En relación con la forma de escribir esta expresión, haremos la observación que sigue. Aunque los niveles de energía de un cuerpo macroscópico son, estrictamente hablando, discretos, sin embargo, están distribuidos de manera tan densa, que de hecho forman un espectro continuo. La fórmula (126.3) se puede escribir sin funciones δ promediándola en intervalos de frecuencia pequeños (pero que, con todo, contienen un gran número de niveles). Si $\Gamma(E)$ es el número de niveles de energía menores que E , será

$$(x^2)_\omega = \frac{\hbar}{2} |x_{nm}|^2 \left(\frac{d\Gamma}{dE_m} + \frac{d\Gamma}{dE_{m'}} \right) \quad (126.4)$$

donde $E_m = E_n + \hbar\omega$, $E'_{m'} = E_n - \hbar\omega$.

Supongamos ahora que sobre el cuerpo actúa una perturbación periódica (de frecuencia ω) representada por el operador

$$\hat{V} = -f\hat{x} = -\frac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t})\hat{x}. \quad (126.5)$$

Bajo la influencia de la perturbación, en el sistema se producen transiciones, siendo la probabilidad de la transición $n \rightarrow m$ (por unidad de tiempo) la dada por la fórmula †

$$w_{nm} = \frac{\pi |f_0|^2}{2\hbar^2} |x_{mn}|^2 \{\delta(\omega + \omega_{mn}) + \delta(\omega + \omega_{nm})\}. \quad (126.6)$$

† Véase *Mecánica cuántica*, § 42.

Los dos términos en esta fórmula resultan, respectivamente, de los dos términos de (126.5). En cada transición el sistema absorbe (o emite) un cuanto $\hbar\omega$. La suma

$$Q = \sum_m \omega_{nm} \hbar \omega_{mn}$$

da la energía media absorbida por el cuerpo (por unidad de tiempo); la fuente de esta energía es la perturbación exterior, y al ser ésa absorbida por el cuerpo se disipa en él. Substituyendo (126.6), obtendremos:

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} |f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{mn}) + \delta(\omega - \omega_{nm}) \} \omega_{nm}$$

o bien, teniendo en cuenta que las funciones δ son diferentes de cero tan sólo cuando el argumento es igual a cero,

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} \omega |f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{nm}) - \delta(\omega - \omega_{nm}) \}. \quad (126.7)$$

Comparando (126.7) con (125.11), se encuentra:

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_m |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{nm}) - \delta(\omega - \omega_{nm}) \}. \quad (126.8)$$

Las magnitudes $(x^2)_\omega$ y α'' así calculadas están ligadas entre sí por una relación simple. Ésta, sin embargo, queda de manifiesto solamente después de que dichas magnitudes se hayan expresado en función de la temperatura del cuerpo. Promediemos, para ello, mediante la distribución de Gibbs (cf. la nota en la página 452). Para $(x^2)_\omega$ tenemos:

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2} \sum_{n,m} q_n |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega - \omega_{nm}) \},$$

donde para abreviar se ha hecho

$$q_n = e^{\frac{F - E_n}{T}},$$

E_n son los niveles de energía del cuerpo y F su energía libre. Dado que la suma se extiende ahora a los dos índices m y n , es posible cambiar la notación que los designa. Desarrollando los corchetes y substituyendo en el segundo término m por n , y recíprocamente, obtendremos:

$$\begin{aligned}(x^2)_\omega &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} (\varrho_n + \varrho_m) |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} \varrho_n (1 + e^{\hbar\omega_{nm}/T}) |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm})\end{aligned}$$

o bien, teniendo en cuenta la presencia de la función δ en la expresión que se suma,

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2} \left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) \sum_{m,n} \varrho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}).$$

De manera completamente análoga se obtiene:

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) \sum_{m,n} \varrho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}).$$

Comparando estas dos expresiones entre sí, encontramos:

$$(x^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha''}{2\pi} \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T} = \frac{\hbar\alpha''}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \right\}. \quad (126.9)$$

El cuadrado medio total de la magnitud que fluctúa viene dado, en cambio, por la integral

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha''(\omega) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T} d\omega. \quad (126.10)$$

Estas importantes fórmulas (obtenidas por H. CALLEN y T. WELTON, 1951) ligan las fluctuaciones de las magnitudes físicas con las propiedades disipativas del sistema

cuando sobre él actúa un agente exterior. Obsérvese que el factor entre corchetes de (126.9) representa formalmente la energía media (en unidades $\hbar\omega$) a la temperatura T de un oscilador de frecuencia ω ; el término $1/2$ corresponde a las vibraciones nulas.

Los resultados obtenidos se pueden presentar en otra forma considerando, de manera puramente formal, las fluctuaciones espontáneas de la magnitud x como resultado de la acción de ciertas «fuerzas aleatorias» ficticias f . En este caso, conviene escribir las fórmulas introduciendo las «componentes de Fourier» x_ω y f_ω como si x fuera una magnitud ordinaria (no un operador). La relación entre ellas viene dada por la igualdad

$$x_\omega = \alpha(\omega)f_\omega \quad (126.11)$$

con lo que las fluctuaciones cuadráticas medias se escribirán en la forma

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} = \alpha(\omega)\alpha(\omega')\overline{f_\omega f_{\omega'}} = (x^2)_\omega \delta(\omega+\omega') = |\alpha|^2(f^2)_\omega \delta(\omega+\omega').$$

Para la densidad espectral del cuadrado medio de la fuerza aleatoria tenemos, por consiguiente, en virtud de (126.9),

$$(f^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha''}{2\pi|\alpha|^2} \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (126.12)$$

Esta manera de tratar las fluctuaciones puede presentar determinadas ventajas en las aplicaciones concretas de la teoría.

A temperaturas $T \gg \hbar\omega$ tenemos $\operatorname{ctgh}(\hbar\omega/2T) \approx 2T/\hbar\omega$ y la fórmula (126.9) toma la forma

$$(x^2)_\omega = \frac{T}{\pi\omega} \alpha''(\omega). \quad (126.13)$$

En ella no aparece la constante cuántica debido a que, en estas condiciones, las fluctuaciones son clásicas.

Si la desigualdad $T \gg \hbar\omega$ es válida para todas las frecuencias que importan [las frecuencias para las cuales $\alpha''(\omega)$ es esencialmente diferente de cero], se puede entonces pasar también al límite clásico en la fórmula integral (126.10):

$$\overline{x^2} = \frac{2T}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega} d\omega.$$

Pero según (125.17) esta integral se expresa en función del valor estático $\alpha'(0) = \alpha(0)$, de modo que

$$\overline{x^2} = T\alpha(0).$$

Pero $\alpha(0) = 1/\beta T$ [véase más adelante la fórmula (127.20)] y volvemos de nuevo al resultado ya conocido (112.4). Esto no es sorprendente, ya que dicho resultado procedía solamente del carácter clásico de la magnitud x , pero no suponía la naturaleza termodinámica de las fluctuaciones.

PROBLEMA

Obtener la fórmula (125.17) mediante el cálculo directo del valor medio de x , en el sistema perturbado, de acuerdo con la mecánica cuántica.

Solución. Sean $\Psi_n^{(0)}$ las funciones de onda del sistema perturbado. Siguiendo el método general †, escribiremos las funciones de onda de dicho sistema, en primera aproximación, en la forma

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn} \Psi_m^{(0)}$$

donde los coeficientes a_{mn} satisfacen las ecuaciones

$$i\hbar \frac{da_{mn}}{dt} = V_{mne^{i\omega_{mn}t}} = -\frac{1}{2}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}(f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}).$$

De aquí se sigue

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar}x_{mne^{i\omega_{mn}t}} \left(\frac{f_0e^{-i\omega t}}{\omega_{mn}-\omega} + \frac{f_0^*e^{i\omega t}}{\omega_{mn}+\omega} \right).$$

donde hemos supuesto que $|\omega|$ no coincide con ninguna de las frecuencias ω_{mn} . Mediante la función obtenida Ψ_n calcularemos el valor medio de la magnitud x como elemento de matriz diagonal correspondiente del operador \hat{x} ; dentro de la misma aproximación, tenemos:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int \Psi_n^* \hat{x} \Psi_n dq = \sum_m (a_{mn}x_{nm}e^{i\omega_{nm}t} + a_{mn}^*x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}) \\ &= \frac{1}{2\hbar} \sum_m \left[\frac{x_{mn}x_{nm}}{\omega_{mn}-\omega} + \frac{x_{mn}x_{nm}}{\omega_{mn}+\omega} \right] (f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}) \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_m \frac{\omega_{mn}|x_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} (f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}). \end{aligned}$$

† Véase *Mecánica cuántica*, § 40.

Comparando esta expresión con la definición (125.3), se encuentra:

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_m \frac{\omega_{mn} |x_{nm}|^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} \quad (1)$$

(en este cálculo, la parte imaginaria de α , como es natural, desaparece, puesto que hemos supuesto que $|\omega| \neq \omega_{mn}$). Substituyendo (1) y (126.8) en la fórmula (125.17), es fácil comprobar que esta última queda, en efecto, satisfecha idénticamente (al hacerlo hay que observar que en la integración para valores de ξ positivos sólo una de las funciones δ puede ser diferente de cero en α').

§ 127. Fluctuaciones no termodinámicas de varias magnitudes

Es fácil generalizar los resultados expuestos para incluir el caso en que se consideran a la vez varias magnitudes fluctuantes x_i . Llevaremos a cabo la demostración sin repetir detalladamente los cálculos, que son del todo análogos a los efectuados en el párrafo anterior.

Sean x_i y x_k dos cualesquiera de las magnitudes físicas consideradas. Introduzcamos los valores medios cuánticos de los productos de operadores simetrizados

$$\overline{\frac{1}{2}(\hat{x}_{i\omega}\hat{x}_{k\omega} + \hat{x}_{k\omega}\hat{x}_{i\omega})} = (x_i x_k)_\omega \delta(\omega + \omega') \quad (127.1)$$

que generalizan la expresión (121.10). Un cálculo análogo al que permitió deducir la fórmula (126.3), conduce al siguiente resultado:

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2} \sum_m \{(x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm}) + (x_k)_{nm} (x_i)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})\}. \quad (127.2)$$

La perturbación que actúa sobre el sistema la escribiremos en la forma

$$\hat{V} = -f_i \hat{x}_i = -\frac{1}{2} \{f_{0i} e^{-i\omega t} + f_{0i}^* e^{i\omega t}\} \hat{x}_i. \quad (127.3)$$

Para la cantidad de energía absorbida por el sistema por unidad de tiempo, un cálculo semejante al que condujo a (126.7) da:

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} \omega \sum_n f_{0i} f_{0k}^* [(x_i)_{mn} (x_k)_{nm} \delta(\omega + \omega_{nm}) - (x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})]. \quad (127.4)$$

La definición (125.9) se generaliza de la siguiente manera:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{2}(\alpha_{ik}f_0e^{-i\omega t} + \alpha^{*}_{ik}f_0^*e^{i\omega t}), \quad (127.5)$$

o bien

$$\bar{x}_i = \alpha_{ik}f_k \quad (127.6)$$

si todas las magnitudes se expresan en forma compleja ($\sim e^{-i\omega t}$). La variación de la energía, en cambio, se expresa en función de la perturbación exterior de acuerdo con

$$\dot{E} = -\bar{x}_i \dot{f}_i. \quad (127.7)$$

La última fórmula, como también la fórmula (125.10), con frecuencia sirve para establecer la relación que existe entre las magnitudes x_i y f_i en las aplicaciones concretas de la teoría.

Substituyendo (127.5) en (127.7) y promediado también en un período de la perturbación exterior, obtendremos en vez de (125.11) la siguiente expresión para la energía disipada:

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^{*}_{ik} - \alpha_{ki})f_0f_0^*. \quad (127.8)$$

La comparación con (127.4) da:

$$\alpha^{*}_{ik} - \alpha_{ki} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_m [(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega + \omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega + \omega_{mn})]. \quad (127.9)$$

Promediando esta expresión y la (127.2) según la distribución de Gibbs, como se hizo en el párrafo anterior, encontramos como resultado la siguiente fórmula que generaliza la relación (126.9):

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{i\hbar}{4\pi}(\alpha^{*}_{ik} - \alpha_{ki}) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (127.10)$$

De manera análoga al caso de las fórmulas (126.11-12), la fórmula (127.10) se puede expresar también en función de «fuerzas aleatorias» ficticias cuya acción daría un resultado equivalente a las fluctuaciones espontáneas de las cantidades x_i . Para esto escribiremos:

$$x_{ik} = \alpha_{ik} f_{k\omega}; \quad f_{k\omega} = \alpha_{ik}^{-1} x_{k\omega} \quad (127.11)$$

y además

$$(f_i f_k)_\omega = \alpha_{ik}^{-1} \alpha_{km}^{-1} (x_i x_m)_\omega.$$

Substituyendo aquí (127.10), se obtendrá:

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{4\pi} (\alpha_{ik}^{-1} - \alpha_{ki}^{*}) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (127.12)$$

Las fórmulas obtenidas permiten llegar a conclusiones definidas acerca de las propiedades de simetría de las magnitudes $\alpha_{ik}(\omega)$ †. Supongamos primero que las magnitudes x_i , x_k son tales que se conservan invariables al invertir el tiempo; entonces, los operadores que les corresponden \hat{x}_i , \hat{x}_k son reales. Además, supongamos que el cuerpo carece de «estructura magnética» (véase la nota de la página 494) y que no se encuentra en un campo magnético; en estas condiciones, son también reales las funciones de onda de sus estados estacionarios **. Por ello serán asimismo reales los elementos de matriz de las magnitudes x , y teniendo en cuenta que las matrices x_{nm} son hermiticas, tendremos: $x_{nm} = x_{mn}^* = x_{mn}$. Vemos entonces que el segundo miembro de la igualdad (127.9), y, por lo tanto, también el primero, son simétricos respecto de los índices i , k . Así, pues, $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki} = \alpha_{ki}^* - \alpha_{ik}$ o bien $\alpha_{ik} + \alpha_{ik}^* = \alpha_{ki} + \alpha_{ki}^*$, es decir, llegamos a la conclusión de que la parte real de α_{ik} es simétrica.

Pero la parte real (α'_{ik}) y la parte imaginaria (α''_{ik}) de cada una de las magnitudes α_{ik} están ligadas entre sí por relaciones integrales lineales — las fórmulas de Kramers-Kronig. Por consiguiente, de la simetría de α'_{ik} se sigue la simetría de también α''_{ik} y, por lo tanto, la de α_{ik} . De esta manera, llegamos al resultado final:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}. \quad (127.13)$$

† Los resultados expuestos se deben a H. CALLEN, M. BARASH, J. JACKSON y R. GREEN (1952).

** Los niveles exactos de energía de un sistema de partículas en interacción mutua pueden ser degenerados tan sólo respecto de la dirección del momento cinético total del sistema. Esta causa de degeneración se puede excluir suponiendo que el cuerpo se encuentra encerrado en un recinto con paredes inmóviles. En tal caso, los niveles de energía del cuerpo no serán degenerados, y, por ello, las funciones de onda exactas que les corresponden se pueden elegir reales.

La forma de estas relaciones cambia un poco si el cuerpo se encuentra en un campo magnético exterior constante \mathbf{H} . Las funciones de onda de un sistema en un campo magnético no son reales, pero poseen la propiedad

$$\psi^*(\mathbf{H}) = \psi(-\mathbf{H}).$$

De acuerdo con esto, para los elementos de matriz de las magnitudes x tenemos:

$$x_{nm}(\mathbf{H}) = x_{mn}(-\mathbf{H})$$

y la expresión en el segundo miembro de (127.9) no cambia al permutar los índices i , k con tal que al mismo tiempo se cambie el signo de \mathbf{H} . Así llegamos a la relación

$$\alpha^*_{ik}(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha^*_{ki}(-\mathbf{H}) - \alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

La fórmula (125.14) de Kramers-Kronig proporciona todavía otra relación, en virtud de la cual vale una igualdad de la forma

$$\alpha_{ki} = i\hat{J}(\alpha_{ki})$$

donde \hat{J} es un operador lineal real. Sumando esta igualdad con la igualdad conjugada hermética $\alpha_{ik}^* = -i\hat{J}(\alpha_{ik}^*)$, obtendremos:

$$\alpha^*_{ik} + \alpha_{ki} = -i\hat{J}(\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki})$$

(todas las α_{ik} se toman aquí, por supuesto, para un mismo valor de \mathbf{H}). Vemos así que si la diferencia $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}$ posee una cierta propiedad de simetría, exactamente la misma propiedad tendrá también la suma $\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki}$, y, en consecuencia, asimismo la poseerán las cantidades α_{ik} . Por lo tanto,

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H}) = \alpha_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (127.14)$$

Supongamos, finalmente, que entre las magnitudes x hay algunas que cambian de signo al cambiar el signo del tiempo. El operador cuántico correspondiente a una de estas magnitudes es imaginario puro y, por consiguiente, $x_{nm} = x_{mn}^* = -x_{mn}$. Si las dos magnitudes x_i , x_k son de esta especie, todo el razonamiento y las relaciones (127.13) subsisten sin modificación. Pero si sólo una de las dos magnitudes cambia

de signo al invertir el tiempo, al permutar los índices i, k cambia de signo el segundo miembro de la igualdad (127.9). De acuerdo con esto, en vez de (127.13) obtendremos:

$$\alpha_{ik} = -\alpha_{ki}. \quad (127.15)$$

De manera análoga, en un campo magnético se tendrá, en vez de (127.14),

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H}) = -\alpha_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (127.16)$$

Todas estas relaciones pueden obtenerse también, por supuesto, a partir de la fórmula (117.10) como consecuencia de la simetría temporal de las fluctuaciones. En las componentes de Fourier, la inversión del tiempo se traduce en la sustitución de ω por $-\omega$ (si la magnitud x es de suyo invariante respecto del cambio de signo del tiempo). En las expresiones (127.1) (de hecho diferentes de cero tan sólo para $\omega' = -\omega$) esto equivale a la permutación de i y k . Por ello, la simetría temporal de las fluctuaciones significa que

$$(x_i x_k)_\omega = (x_k x_i)_\omega,$$

es decir, el primer miembro de la igualdad (127.10) (y, por lo tanto, también el segundo) es simétrico respecto de los índices i, k , y llegamos de nuevo a las relaciones (127.13). Esta deducción de las propiedades de simetría de las magnitudes α_{ik} es análoga a la manera como se deduce de ordinario el principio de simetría de los coeficientes cinéticos de Onsager; veremos más adelante que las fórmulas (127.13-16) se pueden considerar como una generalización de este principio.

Veamos ahora en qué relación se encuentra la teoría general expuesta con la teoría de las fluctuaciones termodinámicas. Las cantidades cuyas fluctuaciones se pueden considerar como termodinámicas se caracterizan por el hecho de que obedecen a ecuaciones de la forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k$$

que describen el comportamiento de un sistema aislado que no se encuentra en equilibrio. Si el sistema no está aislado, sino que se encuentra bajo la acción de fuerzas exteriores, en el segundo miembro de estas ecuaciones deben introducirse fuerzas adicionales que designaremos por y_i :

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k + y_i. \quad (127.17)$$

Es fácil expresar y_i en función de las magnitudes f_i que caracterizan la perturbación dada *.

Para ello suponaremos que sobre el cuerpo actúan fuerzas estáticas, es decir, que las f_i son constantes. Esta acción conduce a un «desplazamiento» del estado de equilibrio en el cual los valores medios de las magnitudes X_i no serán ya iguales a cero. Estos nuevos valores medios se pueden expresar en función de las f_i de la siguiente manera. La energía de un cuerpo que se encuentra bajo la acción de una perturbación constante es igual a

$$E = E_0 - f_i \bar{x}_i,$$

donde E_0 es la energía del cuerpo cuando no existe la perturbación. Para su diferencial tenemos:

$$dE = T dS + \frac{\partial E}{\partial f_i} df_i.$$

Pero de acuerdo con la fórmula general (11.4)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial f_i} \right)_S = \frac{\partial \bar{H}}{\partial f_i} = \frac{\partial \bar{V}}{\partial f_i} = -\bar{x}_i$$

de modo que

$$dE = d(E_0 - f_i \bar{x}_i) = T dS - \bar{x}_i df_i$$

o bien

$$dE_0 = T dS + f_i d\bar{x}_i.$$

De aquí deducimos los valores de equilibrio:

$$X_i = - \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{x}_i} \right)_{E_0} = \frac{f_i}{T}.$$

* Hay que subrayar que a la ecuación (127.17) se puede atribuir también otro significado: las magnitudes y_i (o f_i) se pueden considerar, no como resultado de una cierta acción exterior sobre un sistema alejado del equilibrio, sino como «fuerzas aleatorias» cuya introducción en las ecuaciones las hace aplicables a las fluctuaciones de las cantidades x_i en un sistema aislado. Una tal interpretación corresponde a la forma (127.12) de la fórmula fundamental.

Por otra parte, en el estado de equilibrio debe anularse el segundo miembro de las ecuaciones (127.17). Vemos, por consiguiente, que mediante las magnitudes f_i estas ecuaciones se pueden escribir en la forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} \left(X_k - \frac{f_k}{T} \right). \quad (127.18)$$

Ahora es posible ligar las susceptibilidades generalizadas α_{ik} con los coeficientes cinéticos γ_{ik} . Para ello substituiremos en (127.18) las x_i dadas por (127.5) y representaremos las X_i como combinaciones lineales de la forma

$$X_i = \beta_{ik} x_k. \quad (127.19)$$

Separando en (127.18) los términos que contienen $e^{-i\omega t}$ y $e^{i\omega t}$, obtendremos:

$$i\omega \alpha_{im} f_{0m} = \gamma_{ik} \beta_{kl} \alpha_{lm} f_{0m} - \frac{1}{T} \gamma_{im} f_{0m}$$

de donde se siguen, teniendo en cuenta que las f_{0m} son arbitrarias, las relaciones entre los coeficientes:

$$i\omega \alpha_{im} - \gamma_{ik} \beta_{kl} \alpha_{lm} = -\frac{1}{T} \gamma_{im}$$

o bien

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T} (\beta_{ik} - i\omega \gamma_{ik}^{-1})^{-1} \quad (127.20)$$

donde -1 en los exponentes significa que se toma la matriz inversa. Éstas son precisamente las relaciones buscadas.

Las magnitudes β_{ik} son, por definición, simétricas respecto de sus índices (ya que $\beta_{ik} = -\partial^2 S / \partial x_i \partial x_k$). Por ello, de la simetría de las α_{ik} se sigue también la simetría de los γ_{ik} , es decir, el principio ordinario de simetría de los coeficientes cinéticos.

Substituyendo (127.20) en (127.12), se obtendrá:

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{\hbar \omega T}{4\pi} (\gamma_{ik}^{-1} + \gamma_{ki}^{-1}) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar \omega}{2T}$$

o bien, para las magnitudes $y_i = -\gamma_{ik}f_k/T$,

$$(y_i y_k)_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi T} (\gamma_{ik} + \gamma_{ki}) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (127.21)$$

Esta relación difiere de la fórmula (124.10), que se refiere a las fluctuaciones de una magnitud clásica x , en el factor

$$\frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \quad (127.22)$$

En el límite clásico ($\hbar\omega \ll T$) este factor se reduce a 1, de modo que (127.21) coincide con (124.10).

CAPÍTULO 13

LA SIMETRÍA DE LOS CRISTALES

§ 128. Simetría de la configuración de las partículas en un cuerpo

Las propiedades más comunes de simetría de los cuerpos macroscópicos se manifiestan en la simetría de la configuración de las partículas que los constituyen.

Los átomos y las moléculas en movimiento no ocupan posiciones exactamente determinadas en un cuerpo, y para una descripción estadística rigurosa de su configuración es necesario introducir la «función densidad» $\rho(x, y, z)$ que determina las probabilidades de las diferentes posiciones de las partículas: ρdV es la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento de volumen dV . Las propiedades de simetría de la distribución espacial de las partículas vienen determinadas por aquellas transformaciones de coordenadas (translaciones, rotaciones, reflexiones) respecto de las cuales la función $\rho(x, y, z)$ es invariante. El conjunto de todas estas transformaciones de simetría del cuerpo considerado constituyen su llamado *grupo de simetría*.

Si el cuerpo está formado por átomos diferentes, la función ρ debe definirse para cada especie de átomos por separado; sin embargo, este hecho carece para nosotros de importancia, ya que en un cuerpo real todas estas funciones tendrán efectivamente la misma simetría. Para este mismo fin podría servir también la función ρ definida como igual a la densidad total electrónica creada por todos los átomos en cada punto del cuerpo *.

Los cuerpos que poseen el mayor grado de simetría son los *cuerpos isótropos*, es decir, los cuerpos cuyas propiedades son las mismas en todas direcciones; a esta clase pertenecen los gases y los líquidos (y los sólidos amorfos). Es evidente que en un cuerpo de estas características todas las posiciones en el espacio deben ser, en cualquier caso, igualmente probables para cada partícula, es decir, debe

* Los electrones en movimiento pueden originar, no solamente una densidad media de cargas ($e\rho$), sino también una densidad media de corrientes $j(x, y, z)$. Los cuerpos con corrientes diferentes de cero son cuerpos que poseen una «estructura magnética», y la simetría de la función vectorial $j(x, y, z)$ determina la simetría de dicha estructura. Ésta se estudia en otro tomo de este curso (véase *Electrodinámica de los medios continuos*, § 28).

tenerse $\varrho = \text{const}$. En efecto, si algunas posiciones de las partículas fueran más probables que otras, serían distintas las propiedades del cuerpo en direcciones diferentes (por ejemplo, en la dirección que pasa por dos máximos cualesquiera de la probabilidad y en una dirección que no pasa por ellos).

Por el contrario, en los *cristales sólidos anisótropos* la función densidad nunca se reduce a una constante. Dicha función es, en este caso, una función triplemente periódica (con períodos iguales a los períodos de la red cristalina) y presenta máximos pronunciados en los puntos que corresponden a los nudos de la red. Junto con la simetría de translación, la red [es decir, la función $\varrho(x, y, z)$] posee, en general, también una cierta simetría respecto de diferentes giros y reflexiones. Los nudos que se pueden hacer coincidir uno con otro mediante una transformación de simetría se llaman *equivalentes*. Los tipos de simetría de los cristales se estudiarán detalladamente en los §§ 130-134.

Posee un interés fundamental la cuestión de si no podrían existir en la naturaleza cuerpos en los que la función densidad dependería, no de todas las tres coordenadas, sino solamente de una o de dos (R. PEIERLS, 1934, L. LANDAU, 1937).

Así, un cuerpo con $\varrho = \varrho(x)$ podría estar constituido por planos paralelos entre sí y distribuidos de manera regular (perpendiculares todos al eje x), en cada uno de los cuales, sin embargo, los átomos están distribuidos de manera desordenada. Para $\varrho = \varrho(x, y)$, los átomos estarían distribuidos al azar a lo largo de rectas paralelas al eje z , a la vez que estas mismas rectas se distribuirían de manera regular unas con relación a otras.

Para investigar esta cuestión consideremos los desplazamientos experimentados por pequeñas partes del cuerpo como resultado de fluctuaciones que tienen lugar de manera continuada. Es claro que si tales desplazamientos crecieran sin límites al aumentar las dimensiones del cuerpo, ello conduciría automáticamente a una «difuminación» de la función ϱ , es decir, se llegaría a una contradicción con la hipótesis de partida. Con otras palabras, sólo pueden existir aquellas distribuciones ϱ para las que el desplazamiento medio por fluctuación se conserva finito por grandes que sean las dimensiones del cuerpo.

Comprobemos, ante todo, que un cristal ordinario satisface esta condición. Designemos por $\mathbf{u}(x, y, z)$ el vector desplazamiento por fluctuación de un pequeño elemento de coordenadas x, y, z y representemos \mathbf{u} en forma de serie de Fourier

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \quad (128.1)$$

en esta serie existirán solamente términos cuyos vectores de onda no sean demasiado grandes ($k \lesssim 1/d$, donde d son las dimensiones lineales de la porción que se desplaza). Consideremos las fluctuaciones de \mathbf{u} a temperatura constante; su probabilidad viene entonces determinada por las fórmulas (119.1-2).

Para calcular ΔF , hemos de desarrollar $F - \bar{F}$ en potencias del desplazamiento.

En este desarrollo no aparecerá la propia función $u(x, y, z)$, sino solamente sus derivadas (cf. § 119), dado que $F - \bar{F}$ debe anularse para $u = \text{const}$, lo que corresponde a un simple desplazamiento del cuerpo como un todo. En cuanto a las diferentes derivadas de u respecto de las coordenadas, es evidente, ante todo, que los términos lineales respecto de las mismas no pueden figurar en el desarrollo; en el caso contrario, F no podría tener un mínimo para $u = 0$. Además, como consecuencia de que los vectores de onda \mathbf{k} son pequeños, en el desarrollo de la energía libre podemos limitarnos a los términos cuadráticos respecto de las derivadas primarias de u , prescindiendo de los términos que contienen derivadas de órdenes superiores. Como resultado encontramos que ΔF_t tiene la forma

$$\Delta F_t = V \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{u}_{\mathbf{k}}|^2 \phi_{II}(k_x, k_y, k_z),$$

donde $\phi_{II}(k_x, k_y, k_z)$ es una función cuadrática de las componentes del vector \mathbf{k} .

Se sigue de aquí que el cuadrado medio de la fluctuación $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ será:

$$\overline{|\mathbf{u}_{\mathbf{k}}|^2} \sim \frac{T}{V} \frac{1}{\phi_{II}(k_x, k_y, k_z)},$$

y para el cuadrado medio del desplazamiento total u obtendremos:

$$\overline{u^2} = \sum_{\mathbf{k}} \overline{|\mathbf{u}_{\mathbf{k}}|^2} \sim T \iiint \frac{dk_x dk_y dk_z}{\phi_{II}(k_x, k_y, k_z)} \quad (128.2)$$

(la suma respecto de \mathbf{k} se substituye, como de ordinario, por la multiplicación por $\sim V dk_x dk_y dk_z$, seguida de integración). Esta integral converge en el límite inferior ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) como la primera potencia de k . De esta manera, el cuadrado medio del desplazamiento por fluctuación resulta ser, como debía, una cantidad finita independiente del volumen del cuerpo.

Consideremos ahora un cuerpo con una función densidad $\varrho = \varrho(x)$. Dado que en las direcciones de los ejes y y z es $\varrho = \text{const}$ para un tal cuerpo, ningún desplazamiento a lo largo de estos ejes puede «difuminar» la función densidad y, por ello, carece de interés para nosotros. Por consiguiente, debemos considerar solamente el desplazamiento u_x . Además, es fácil ver que las derivadas primarias $\partial u_x / \partial y$, $\partial u_x / \partial z$ no pueden nunca aparecer en el desarrollo de la energía libre. En efecto, si se hace girar el cuerpo como un todo en torno del eje y o del z , estas derivadas cambian, mientras que la energía libre, evidentemente, debe conservarse invariable. Así, pues, en el desarrollo de $F - \bar{F}$ hemos de considerar los siguientes términos cuadráticos respecto de los desplazamientos:

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right)^2$$

(las derivadas respecto de y y z deben aparecer formando una combinación simétrica como consecuencia de la total simetría en el plano y, z). Al substituir (128.1), dichos términos dan, respectivamente, términos de la forma

$$|u_{xk}|^2 k_x^2, \quad |u_{xk}|^2 (k_y^2 + k_z^2) k_x, \quad |u_{xk}|^2 (k_y^2 + k_z^2)^2.$$

Aunque las dos últimas expresiones contienen potencias de las componentes del vector de onda mayores que la primera expresión, pueden, sin embargo, ser del mismo orden de magnitud que ésta, ya que nada se sabe de antemano acerca del valor relativo de k_x y k_y, k_z .

De esta manera, la variación de la energía libre tendrá la forma

$$\Delta F_t = V \sum_k |u_{xk}|^2 \phi_{II}(k_x, k_y^2 + k_z^2), \quad (128.3)$$

donde ϕ_{II} es una función cuadrática de las dos variables k_x y $k_y^2 + k_z^2$. En vez de (128.2) tendremos ahora:

$$\overline{u_x^2} \sim T \iiint \frac{dk_x dk_y dk_z}{\phi_{II}(k_x, k_y^2 + k_z^2)} \quad (128.4)$$

Pero esta integral, como es fácil ver, diverge logarítmicamente para $k \rightarrow 0$.

La divergencia de la fluctuación media del desplazamiento u_x significa que el punto al que corresponde un determinado valor de $\varrho(x)$ puede desplazarse a distancias muy grandes; con otras palabras, la densidad $\varrho(x)$ se « difumina » por todo el cuerpo, de modo que ninguna función $\varrho = \varrho(x)$ (salvo la trivial $\varrho = \text{const}$) resulta posible.

Razonamientos análogos en el caso de un cuerpo con $\varrho = \varrho(x, y)$ conducen a la siguiente expresión para los cuadrados medios de los desplazamientos u_x, u_y :

$$\overline{u_x^2}, \overline{u_y^2} \sim T \iiint \frac{dk_x dk_y dk_z}{\phi_{II}(k_x, k_y, k_z)}. \quad (128.5)$$

Esta integral, como se ve fácilmente, converge, de modo que las fluctuaciones se conservan finitas. Así, pues, un cuerpo con una tal función densidad puede existir en principio; no se sabe, sin embargo, si de hecho existen o no tales cuerpos en la naturaleza.

§ 129. Simetría en la orientación de las moléculas

La condición $\varrho = \text{const}$ es una condición necesaria, pero en modo alguno suficiente, para la isotropía de un cuerpo. Esto se advierte claramente en el siguiente ejemplo. Imaginemos un cuerpo constituido por moléculas de forma alargada, siendo igualmente probables todas las posiciones de la molécula como un todo en el espacio (las de su centro de masas) mientras que los ejes de las moléculas están orientados con preferencia en determinada dirección. Es claro que un cuerpo de estas características será anisótropo a pesar de que para cada uno de los átomos que constituyen las moléculas sea $\varrho = \text{const}$.

La propiedad de cuya simetría se trata aquí puede formularse en términos de la correlación mutua entre las posiciones de los diferentes átomos. Sea $\varrho_{12} dV_2$ la probabilidad de encontrar el átomo 2 en el elemento de volumen dV_2 para una posición dada del átomo 1 (de ordinario, se trata de átomos de especies diferentes); ϱ_{12} es función del vector posición r_{12} determinado por los dos átomos, y las propiedades de simetría de esta función determinan la simetría del cuerpo (en el cual es $\varrho = \text{const}$).

Que la función densidad ϱ sea constante significa que el desplazamiento relativo de las partes del cuerpo unas respecto de otras (sin modificar su volumen) no conduce a ninguna variación del estado de equilibrio, es decir, a ninguna variación de sus magnitudes termodinámicas. Ésta es precisamente la propiedad que caracteriza a los líquidos (como también a los gases). Ello hace pensar que los cuerpos en los que es $\varrho = \text{const}$ y para los que la función $\varrho_{12}(r_{12})$ es anisótropa son los llamados *cristales líquidos* — o sea, los fluidos anisótropos.

Al variar la longitud del vector r_{12} conservando su dirección, las funciones ϱ_{12} no presentan, claro está, ninguna periodicidad (aunque sí pueden experimentar oscilaciones). Con otras palabras, estas funciones carecen de simetría de translación y sus grupos de simetría pueden formarse tan sólo a partir de diferentes giros y reflexiones, es decir, son lo que se llama *grupos puntuales* *

Al considerar los cristales líquidos como cuerpos con una correlación ϱ_{12} anisótropa, podemos decir, por lo tanto, que sus tipos posibles de simetría se clasifican de acuerdo con los grupos puntuales. El orden de los ejes de simetría que intervienen en estos grupos puede ser cualquiera. En particular, son posibles cristales líquidos con un eje de simetría axial completa (grupos C_∞ , $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$, **); se suele admitir que todos los cristales líquidos conocidos pertenecen precisamente a

* Véase *Mecánica cuántica*, § 93.

** Recordaremos que, de entre estos grupos, sólo son posibles como grupos de simetría de una molécula individual el $C_{\infty v}$ y el $D_{\infty h}$ (véase *Mecánica cuántica*, § 98).

estos tipos, si bien no hay que perder de vista que las observaciones ópticas no permiten distinguir un eje de simetría axial completa de un eje de orden $n > 2$.

Finalmente, hay que recordar que en los líquidos isótropos ordinarios existen también dos tipos de simetría distintos. Si el líquido está formado por una substancia que carece de estereoisómeros, dicho líquido es completamente simétrico no sólo respecto de una rotación de ángulo cualquiera alrededor de un eje cualquiera, sino también respecto de la reflexión en un plano cualquiera; con otras palabras, su grupo de simetría es el grupo completo de rotaciones en torno de un punto, completado con un centro de simetría (grupo K_h). Pero si la substancia tiene dos formas estereoisómeras y el líquido contiene moléculas de ambos isómeros en cantidades diferentes, dicho líquido carecerá de centro de simetría (y, por ello, tampoco admitirá reflexiones en planos); su grupo de simetría será, simplemente, el grupo completo de rotaciones en torno de un punto (grupo K).

§ 130. Elementos de simetría de una red cristalina

Al pasar al estudio de la simetría de una red cristalina hay que poner en claro ante todo a partir de qué elementos se puede construir esta simetría.

La base de la simetría de una red cristalina está constituida por la periodicidad espacial, es decir, por la propiedad de coincidir consigo misma en las translaciones a ciertas distancias y en determinadas direcciones *; en el párrafo que sigue se tratará detenidamente la simetría de translación.

Junto con la simetría de translación, una red puede poseer también simetrías respecto de diferentes giros y reflexiones; los correspondientes elementos de simetría (*ejes y planos de simetría, ejes de giro reflejado*) son aquéllos que pueden presentar también los cuerpos simétricos de dimensiones finitas **.

Sin embargo, una red cristalina puede, además, poseer también un tipo especial de elementos de simetría que son combinaciones de translaciones con giros y reflexiones. Consideremos primero las combinaciones de translaciones con ejes de simetría. La combinación de un eje de simetría con una translación a lo largo de una dirección perpendicular al eje no conduce a nuevos tipos de elementos de simetría. Es fácil comprobar que una rotación de un cierto ángulo seguida de una translación en una dirección perpendicular al eje es equivalente a un simple giro de igual ángulo en torno de otro eje paralelo al primero. En cambio, la combinación de un giro en torno de un eje con una translación a lo largo de este mismo eje conduce a elementos de simetría de un nuevo tipo — los *ejes helicoidales*. Una red posee un eje helicoidal de orden n -ésimo si coincide consigo misma al aplicarle una rotación de ángulo $2\pi/n$ en torno del eje y, a la vez, una translación a una determinada distancia d a lo largo de este mismo eje.

* En todo esto hay que imaginar la red cristalina como infinita, prescindiendo de la existencia de fronteras externas en el cristal.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 91.

Aplicando n veces el giro con translación en torno de un eje helicoidal de orden n se obtiene como resultado el simple desplazamiento de la red a lo largo del eje a una distancia igual a nd . Así, pues, cuando existe un eje helicoidal, la red debe siempre poseer también una periodicidad simple a lo largo de este eje con período no mayor que nd . Esto significa que un eje helicoidal de orden n puede estar ligado solamente con translaciones a distancias

$$d = \frac{pa}{n} \quad (p = 1, 2, \dots, n-1)$$

donde a es el período mínimo de la red en la dirección del eje. Así, un eje helicoidal de segundo orden puede ser tan sólo de un tipo — con una translación igual a la mitad del período; los ejes helicoidales de tercer orden pueden estar ligados con translaciones $\frac{1}{3}$ y $\frac{2}{3}$ del período, etc.

Análogamente se pueden combinar las translaciones con la simetría respecto de un plano. La reflexión en un plano junto con la translación a lo largo de una dirección perpendicular al mismo, no conduce a nuevos elementos de simetría, ya que una tal transformación, como se comprueba fácilmente, es equivalente a una simple reflexión en otro plano paralelo al primero. En cambio, la combinación de una reflexión con una translación a lo largo de una dirección que se encuentra en el propio plano de reflexión conduce a un nuevo tipo de elementos de simetría — los llamados *planos de deslizamiento reflejado*. Dicho de otra manera, una red posee un plano de deslizamiento reflejado si coincide consigo misma al reflejarse en este plano a la vez que se desplaza una determinada distancia d en una dirección determinada que pertenece a este mismo plano.

Una doble reflexión en un plano de deslizamiento reflejado conduce a la simple translación a una distancia $2d$. Por ello, es claro que la red puede poseer solamente planos de deslizamiento reflejado tales que, en ellos, la amplitud de la translación es igual a $d = a/2$, donde a es la longitud del período mínimo de la red en la dirección de dicha translación.

En lo que concierne a los ejes de giro reflejado, su combinación con las translaciones no conduce a nuevos tipos de elementos de simetría. En efecto, toda translación se puede descomponer, en este caso, en dos, una de las cuales es perpendicular al eje y la otra paralela al mismo, es decir, perpendicular al plano de reflexión. Por consiguiente, la transformación de giro reflejado seguida de una translación es siempre equivalente a una simple transformación del mismo tipo en torno de otro eje de giro reflejado paralelo al primero.

§ 131. Red de Bravais

Los períodos de translación de una red se pueden representar por vectores diri-

gidos a lo largo de la correspondiente dirección de translación e iguales en módulo a la amplitud de la misma. Una red cristalina posee una multiplicidad infinita de períodos de translación diferentes. Sin embargo, no todos estos períodos son independientes entre sí. De hecho, en una red cristalina se pueden siempre elegir, en calidad de fundamentales, tres períodos (de acuerdo con el número de dimensiones del espacio) que no se encuentran en un mismo plano. Entonces cualquier otro periodo se podrá representar como suma geométrica de tres vectores, cada uno de los cuales es múltiplo entero de uno de los períodos fundamentales. Si designamos por $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ a los períodos fundamentales, cualquier periodo \mathbf{a} tendrá la forma

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (131.1)$$

donde n_1, n_2, n_3 son números enteros cualesquiera, positivos o negativos, incluido el cero.

La elección de los períodos fundamentales no es en modo alguno única. Por el contrario, estos períodos se pueden elegir de infinitas maneras. Sean $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ los períodos fundamentales; introduzcamos en vez de ellos otros períodos $\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \mathbf{a}'_3$ de acuerdo con las fórmulas

$$\mathbf{a}'_i = \sum_k \alpha_{ik} \mathbf{a}_k \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (131.2)$$

donde α_{ik} son ciertos números enteros. Si los nuevos períodos \mathbf{a}'_i son también fundamentales, entonces, en particular, los períodos anteriores \mathbf{a}_i deben expresarse como funciones lineales de los \mathbf{a}'_i con coeficientes enteros; en tal caso también cualquier otro periodo de la red se podrá expresar en función de los \mathbf{a}'_i . Con otras palabras, si en (131.2) se despejan los \mathbf{a}_i en función de los \mathbf{a}'_i , hemos de obtener fórmulas del tipo $\mathbf{a}_i = \sum_k \beta_{ik} \mathbf{a}'_k$, de nuevo con β_{ik} enteros. Pero, como es sabido, el determinante $|\beta_{ik}|$ es igual al recíproco del determinante $|\alpha_{ik}|$. Dado que ambos deben ser enteros, se sigue de aquí que una condición necesaria y suficiente para que los \mathbf{a}'_i sean períodos fundamentales es que se cumpla la igualdad

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \quad (131.3)$$

Elijamos uno cualquiera de los nudos de la red y tracemos a partir de él tres períodos fundamentales. El paralelepípedo construido mediante estos tres vectores se llama *celda elemental* de la red. Toda la red puede entonces representarse como conjunto de tales paralelepípedos colocados regularmente. Todas las celdas elementales son exactamente iguales en lo que concierne a sus propiedades, evidentemente, tienen la misma forma y volumen, y en cada una de ellas se encuentra el mismo número de átomos de cada especie colocados de la misma manera.

En todos los vértices de las celdas elementales se encuentran, claro está,

átomos iguales. Todos estos vértices son, con otras palabras, nudos equivalentes, pudiéndose llevar cada uno de ellos a coincidir con cualquier otro mediante una translación según uno de los períodos de la red. El conjunto de todos estos nudos equivalentes que se pueden superponer mediante una translación forman la llamada *red de Bravais* del cristal. Es evidente que la red de Bravais no incluye todos los posibles nudos de la red cristalina. Es más, ni tan sólo incluye, en general, todos los nudos equivalentes, ya que en la red pueden existir nudos equivalentes tales que únicamente se pueden hacer coincidir uno con otro mediante transformaciones que incluyen rotaciones o reflexiones.

La red de Bravais se puede construir eligiendo uno cualquiera de los nudos de la red cristalina y aplicando luego todas las translaciones posibles. Si se elige como nudo de partida otro nudo (que no se encuentra en la primera red de Bravais), obtendríamos una red de Bravais desplazada respecto de la primera. Es claro, por lo tanto, que la red cristalina representa, hablando en general, varias redes de Bravais encajadas entre sí; cada una de ellas corresponde a una determinada especie y disposición de los átomos, siendo todas estas redes, consideradas como sistemas de puntos, es decir, de manera puramente geométrica, completamente idénticas.

Volvamos de nuevo a las celdas elementales. De acuerdo con el carácter arbitrario de la elección de los períodos fundamentales, tampoco es única la elección de la celda elemental. Una celda elemental se puede construir partiendo de períodos fundamentales cualesquiera. Las celdas que así se obtienen poseen, claro está, formas diferentes; en cambio, el volumen de todas ellas resulta ser el mismo. La manera más fácil de comprobarlo es la siguiente. Es claro por lo que precede que cada celda elemental contiene uno y sólo uno de los nudos que pertenecen a cada una de las redes de Bravais que se pueden construir en el cristal considerado. Por consiguiente, el número de celdas elementales en un volumen dado es siempre igual al número de átomos de una especie y disposición determinadas, es decir, no depende de la elección de la celda. Por ello, tampoco depende de cual sea la celda elegida el volumen de cada una de ellas, igual al volumen total dividido por el número de celdas.

§ 132. Sistemas cristalinos

Pasemos ahora a considerar todos los tipos posibles de simetría de las redes de Bravais.

Demostraremos antes un teorema general acerca de la simetría de las redes cristalinas con relación a los giros. Veamos qué ejes de simetría puede poseer una red. Sea *A* (fig. 56) uno de los nudos de la red de Bravais por el que pasa (perpendicularmente al plano del dibujo) un eje de simetría. Si *B* es otro nudo separado de *A* por uno de los períodos de translación, por *B* debe pasar también un eje de simetría del mismo tipo.

Efectuemos ahora un giro en torno del eje que pasa por *A* y de ángulo $\phi = 2\pi/n$ (*n* es el orden del eje). Entonces el punto *B* junto con el eje que pasa por él ocupará

la posición B' . Análogamente, el giro en torno de B lleva el punto A a A' . Por construcción, los puntos A' y B' pertenecen a una misma red de Bravais y, por consiguiente, pueden llevarse a la coincidencia mediante una translación. Por lo tanto, también la distancia $A'B'$ debe ser un período de translación de la red. Si a es el período más corto en dicha dirección, la distancia $A'B'$ debe ser igual, por consiguiente, a ap con p entero. En la figura se ve que esto conduce a la ecuación

$$a + 2a \operatorname{sen}\left(\phi - \frac{\pi}{2}\right) = a - 2a \cos\phi = ap$$

o bien

$$\cos\phi = \frac{1-p}{2}$$

Dado que $|\cos\phi| \leq 1$, p puede ser aquí igual a 3, 2, 1, 0. Estos valores conducen, respectivamente, a $\phi = 2\pi/n$ con $n = 2, 3, 4, 6$. Así, pues, una red cristalina puede poseer ejes de simetría sólo de $2^\circ, 3^\circ, 4^\circ$ y 6° órdenes.

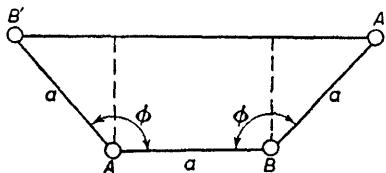


FIG. 56

Pasemos ahora a estudiar los tipos posibles de simetría de una red de Bravais respecto de los giros y reflexiones. Estos tipos de simetría reciben el nombre de *sistemas cristalinos*. Cada uno de ellos representa un determinado conjunto de ejes y de planos de simetría, es decir, es uno de los grupos puntuales.

Es fácil ver que cada uno de los nudos de una red de Bravais es centro de simetría de la misma. En efecto, a cada átomo de una red de Bravais corresponde otro átomo colocado sobre una recta que pasa por el nudo y el primer átomo de tal manera que ambos átomos se encuentran a distancias iguales del nudo. Si el centro de simetría resulta ser el único elemento de simetría de la red de Bravais (aparte las translaciones) se tiene el llamado

1. **Sistema triclinico.** Este sistema, que es el menos simétrico de todos, corresponde al grupo puntual C_1 . Los nudos de una red triclinica de Bravais están colocados en los vértices de paralelepípedos idénticos, con longitudes de las aristas y

ángulos entre ellas arbitrarios; uno de estos paralelepípedos se representa en la figura 57.

Las redes de Bravais se suelen representar por símbolos especiales; la red del sistema triclinico se designa por Γ_t .

2. El sistema **monoclínico** es el que sigue en grado de simetría. Sus elementos de simetría son un eje de segundo orden y un plano de simetría perpendicular al mismo, es decir, este sistema representa el grupo puntual C_{2h} . Esta es la simetría que posee un paralelepípedo recto de base arbitraria. La red de Bravais de este sistema puede presentarse de dos maneras. En el primer caso — la llamada *red monoclinica de Bravais simple* (Γ_m) — los nudos están situados en los vértices de paralelepípedos rectos (en la dirección b) con un paralelogramo arbitrario como cara ac (fig. 57). En el segundo caso — el de una red de bases centradas (Γ_m^b) — los nudos se encuentran no solamente en los vértices, sino también en los centros de las caras rectangulares opuestas del paralelepípedo.

3. El sistema **rómrico** (u **ortogonal**) corresponde al grupo puntual D_{2h} . Ésta es la simetría de un paralelepípedo rectangular con aristas de longitud arbitraria. Al sistema rómrico corresponden cuatro tipos de redes de Bravais. En la *red rómrica simple* (Γ_0) los nudos se encuentran en los vértices de paralelepípedos rectangulares. En la *red con bases centradas* (Γ_0^b) los nudos se hallan también en los centros de dos caras opuestas de cada paralelepípedo. En la *red centrada* (Γ_0^v) los nudos se encuentran en los vértices y en los centros de los paralelepípedos y, finalmente, en la *red de caras centradas* (Γ_0^f) los nudos se hallan, además de en los vértices, también en los centros de todas las caras.

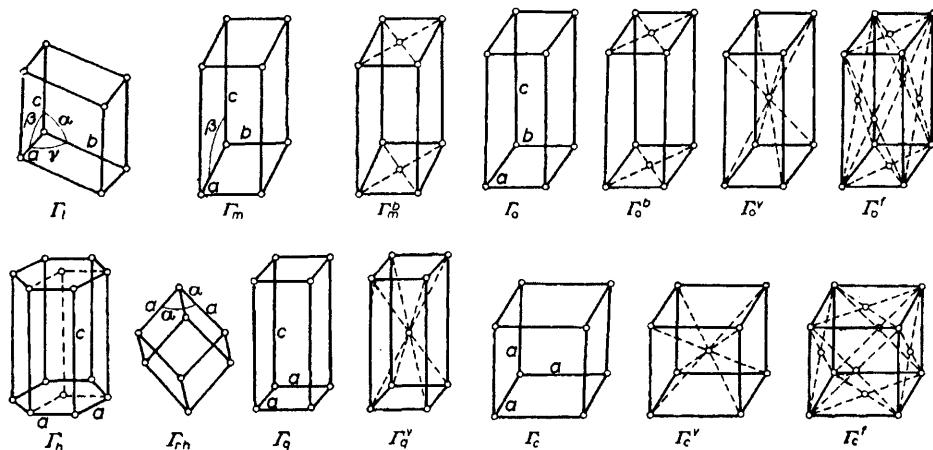


FIG. 57

4. El sistema **tetragonal** (o **cuadrático**) representa el grupo puntual D_{4h} ; esta es la simetría que posee un prisma recto de base cuadrada. Las redes de Bravais de este sistema se pueden construir de dos maneras. Así, existen una red de Bravais simple y otra centrada (designadas por Γ_q y Γ_q'' , respectivamente) con nudos situados en los vértices, y en los vértices y en los centros, de prismas rectos con bases cuadradas, respectivamente.

5. El sistema **romboédrico** (o **trigonal**) corresponde al grupo puntual D_{3d} ; posee esta simetría el romboedro (figura que se obtiene al alargar o acortar un cubo a lo largo de una diagonal espacial). En la única red de Bravais posible en este sistema (Γ_{rh}), los nudos se encuentran en los vértices del romboedro.

6. El sistema **hexagonal** corresponde al grupo puntual D_{6h} ; posee esta simetría un prisma hexagonal regular. La red de Bravais de este sistema (Γ_h) se puede construir tan sólo de una manera —sus nudos se encuentran en los vértices de prismas regulares hexagonales y en los centros de sus bases hexagonales. Conviene señalar la siguiente diferencia entre las redes de Bravais romboédrica y hexagonal. Tanto en una como en otra los nudos se encuentran en planos perpendiculares a un eje de 6° orden (o de 3°) de tal manera que se forma una malla de triángulos equiláteros. Pero en una red hexagonal, los nudos en estos planos sucesivos (a lo largo del eje C_6) están situados inmediatamente uno sobre otro (en la figura 58 estos planos se proyectan sobre el plano del dibujo). En cambio, en la red romboédrica, en cada plano los nudos se encuentran sobre los centros de los triángulos formados por las proyecciones de los nudos del plano inmediatamente anterior (círculos y cruces en la figura 58).

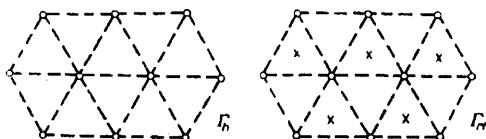


FIG. 58

7. El sistema **cúbico** corresponde al grupo puntual O_h ; esta es la simetría del cubo. A este sistema corresponden tres tipos de redes de Bravais: la cúbica simple (Γ_c) la centrada (Γ_c'') y la de caras centradas (Γ_c').

En la sucesión de los sistemas triclinico, monoclinico, rómbico, tetragonal y cúbico, cada uno posee un grado de simetría mayor que todos los anteriores. Con otras palabras, cada uno de ellos contiene todos los elementos de simetría contenidos en los que le preceden. El sistema romboédrico posee, en este mismo sentido, una simetría mayor que el monoclinico y a su vez menor que la simetría de los sistemas cúbico y hexagonal: sus elementos de simetría están contenidos en el uno y en el otro. Los sistemas más simétricos son precisamente estos dos últimos.

Hagamos notar aun el siguiente hecho. Podría parecer a primera vista que son todavía posibles otros tipos de redes de Bravais además de los catorce que hemos presentado. Así, si a una red tetragonal simple se añade un nudo en cada uno de los

centros de las bases cuadradas opuestas de los prismas, la red tendría entonces, por lo visto antes, la simetría tetragonal. Sin embargo, es fácil ver que no obtendríamos con esto una nueva red de Bravais. En efecto, uniendo los nudos de una tal red de la manera indicada en la figura 59 (por líneas de puntos), vemos que la nueva red resulta como antes tetragonal simple. Es fácil comprobar que lo mismo ocurre en todos los otros casos semejantes.

Los paralelepípedos de una red de Bravais representados en la figura 57 poseen de suyo todos los elementos de simetría del sistema a que corresponden. Sin embargo, no hay que perder de vista que en todos los casos, con la única excepción de las redes de Bravais simples, estos paralelepípedos no son celdas elementales: los períodos a partir de los cuales se construyen no son períodos fundamentales. Como períodos fundamentales en las redes de Bravais de caras centradas se pueden elegir los vectores que parten de un vértice cualquiera del paralelepípedo a los centros de las caras; en una centrada, los que parten del vértice a los centros de los paralelepípedos, etc. En la figura 60 se representan las celdas elementales para las redes cúbicas Γ_c^f y Γ_c'' ; estas celdas son romboedros y no poseen de suyo todos los elementos de simetría del sistema cúbico.

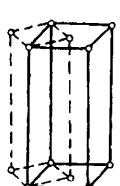


FIG. 59

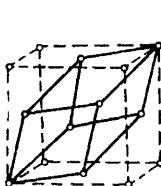
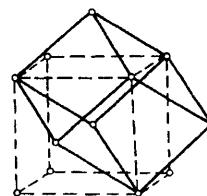


FIG. 60



Para definir completamente una red de Bravais triclinica, hay que dar seis valores: las longitudes de las aristas de sus paralelepípedos y los ángulos entre ellas; en el sistema monoclinico, bastan ya cuatro cantidades, puesto que dos de los ángulos entre aristas son siempre rectos, etc. De manera análoga es fácil hallar que las redes de Bravais de los diferentes sistemas se determinan por los siguientes números de cantidades (longitudes de las aristas de los paralelepípedos o ángulos entre ellas):

| | | | |
|-------------|---|-------------|---|
| Triclinico | 6 | Romboédrico | 2 |
| Monoclinico | 4 | Hexagonal | 2 |
| Rómbico | 3 | Cúbico | 1 |
| Tetragonal | 2 | | |

§ 133. Clases cristalográficas

En toda una serie de fenómenos, que cabe calificar de macroscópicos, un cristal se comporta como un cuerpo continuo homogéneo. Las propiedades macroscópicas de un cristal dependen solamente de la dirección considerada en el mismo.

Así, las características del paso de la luz por un cristal dependen tan sólo de la dirección del rayo de luz; la dilatación térmica de un cristal tiene lugar, en general, de manera diferente en las diferentes direcciones; finalmente, las deformaciones elásticas de un cristal bajo la acción de fuerzas exteriores dependen también de las direcciones.

Por otra parte, la simetría de los cristales conduce a la equivalencia en él de diferentes direcciones. A lo largo de estas direcciones equivalentes todas las propiedades macroscópicas del cristal serán exactamente las mismas. Podemos decir, por consiguiente, que las propiedades macroscópicas de un cristal vienen determinadas por la simetría de las direcciones en el mismo. Si, por ejemplo, un cristal presenta un centro de simetría, toda dirección que pase por él será equivalente a la dirección opuesta.

La simetría de translación de una red nunca conduce a la equivalencia de dos direcciones — ya que las translaciones en nada modifican a las direcciones. Por esta misma razón, desde el punto de vista de la simetría de las direcciones carece de importancia la diferencia entre ejes de simetría helicoidales y simples o entre planos de simetría y planos de deslizamiento reflejado.

De esta manera, la simetría de las direcciones, y por ello también las propiedades macroscópicas de un cristal, viene determinada por el conjunto de los ejes y planos de simetría, debiéndose considerar los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento como ejes y planos de simetría ordinarios. Estos conjuntos de elementos de simetría se llaman *clases cristalográficas*.

Como ya sabemos, un cristal real se puede considerar como conjunto de varias redes de Bravais de un mismo tipo encajadas unas en otras. Gracias a una tal superposición de redes de Bravais, la simetría de un cristal real difiere, generalmente, de la simetría de la correspondiente red de Bravais.

En particular, el conjunto de elementos de simetría de la clase de un cristal dado difiere, en general, del de su sistema. Es evidente que el hecho de añadir a una red de Bravais nuevos nudos puede conducir solamente a la desaparición de algunos de sus ejes o de sus planos de simetría, pero no a que aparezcan otros nuevos. Por ello, una clase cristalográfica contiene un número menor o, como máximo, igual de elementos de simetría que el del sistema que le corresponde, es decir, que el del conjunto de los ejes y planos de simetría de la red de Bravais del cristal en cuestión.

De lo que acabamos de decir se sigue un método que permite hallar todas las clases que corresponden a un sistema dado. Para ello hay que determinar todos los grupos puntuales que contienen todos o tan sólo algunos de los elementos de simetría del sistema. Sin embargo, puede ocurrir que alguno de los grupos puntuales que así se obtenga esté formado por elementos de simetría contenidos no solamente en uno, sino en varios sistemas. Así, vimos en el párrafo anterior que toda red de Bravais posee centro de simetría. Por lo tanto, el grupo puntual C_i está contenido en todos los sistemas. Con todo, la distribución de las clases cristalográficas entre los sistemas resulta ser de ordinario única desde el punto de vista físico. Cada clase, en efecto, debe referirse al menos simétrico de todos los sistemas en los que está

contenida. Así, la clase C_i debe asociarse al sistema triclinico, que no posee ningún otro elemento de simetría salvo el centro de inversión. Con esta manera de distribuir las clases, un cristal que posea una cierta red de Bravais nunca se vinculará a una clase para la cual sería suficiente una red de Bravais de un sistema más bajo (con una única excepción, véase más adelante).

La necesidad de que se cumpla esta condición es evidente desde el punto de vista físico. En efecto, físicamente es del todo improbable que los átomos de un cristal que corresponden a su red de Bravais se distribuyan de manera más simétrica de lo que exige la simetría del cristal. Pero es que, además, si incluso por azar se produjera esta configuración, bastaría una perturbación exterior cualquiera, incluso débil (por ejemplo, el calentamiento) para que esta configuración desapareciera en tanto que no ligada de manera necesaria con la simetría del cristal. Por ejemplo, si un cristal, que pertenece a una clase para la que bastaría el sistema tetragonal, poseyera una red de Bravais cúbica, bastaría una acción, incluso insignificante, para alargar u acortar una de las aristas de la celda cúbica convirtiéndola en un prisma recto con bases cuadradas.

Este ejemplo hace ver que el papel fundamental lo representa el hecho de que, mediante una deformación tan pequeña cuanto se quiera, una red de Bravais de un sistema superior puede reducirse a una red de un sistema inferior. Hay, sin embargo, un caso excepcional en el que dicha transformación es imposible. En efecto, ninguna deformación infinitamente pequeña permite reducir una red de Bravais hexagonal a una red del sistema romboédrico, cuya simetría es menor; en la figura 58 se ve que para transformar una red hexagonal en una romboédrica es necesario desplazar los nudos de las sucesivas capas a lo largo de una longitud finita — desde los vértices a los centros de los triángulos. Esto conduce a que todas las clases del sistema romboédrico se presenten tanto en las redes de Bravais hexagonales como en las romboédricas *.

De esta manera, para hallar todas las clases cristalográficas hay que empezar por examinar los grupos puntuales del sistema con simetría más baja, el triclinico, pasando luego sucesivamente a los sistemas con simetría más elevada, prescindiendo cada vez de aquellos grupos puntuales contenidos en ellos (es decir, de las clases) que ya se habían atribuido a los sistemas de menor simetría. El resultado es que existen en total 32 clases; he aquí la lista de estas clases distribuidas por sistemas:

| | |
|-------------|---|
| Triclinico | C_1, C_i |
| Monoclinico | C_s, C_2, C_{2h} |
| Rómbico | C_{2v}, D_{2}, D_{2h} |
| Tetragonal | $S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}$ |
| Romboédrico | $C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$ |

* Los cristales de las clases romboédricas con una red hexagonal de Bravais se suelen atribuir al sistema romboédrico.

Hexagonal

 C_{3h} , D_{3h} , C_6 , C_{6h} , C_{6v} , D_6 , D_{6h}

Cúbico

 T , T_h , T_d , O , O_h

En cada una de las filas de clases aquí representadas, la última es la más simétrica y contiene todos los elementos de simetría del sistema correspondiente. Las clases cuya simetría coincide con la simetría del sistema se califican de *holoédricas*. Las clases que poseen un número de transformaciones de simetría diferentes (de giros y reflexiones, incluida la transformación idéntica), dos veces y cuatro veces menor que la clase holoédrica se llaman clase *hemiédrica* y *tetartoédrica*, respectivamente. Así, en el sistema cúbico la clase O_h es holoédrica, las clases O , T_h , T_c son hemiédricas y la clase T , tetartoédrica.

§ 134. Grupos espaciales

Una vez estudiada la simetría de las redes de Bravais y la simetría de las direcciones en un cristal, podemos pasar finalmente a considerar la verdadera simetría completa de las redes cristalinas. Esta simetría se puede calificar de microscópica para diferenciarla de la simetría macroscópica de los cristales considerada en el párrafo que precede. La simetría microscópica determina aquellas propiedades del cristal que dependen de la disposición de los átomos en la red (una propiedad de este tipo es, por ejemplo, la dispersión de los rayos X por un cristal).

El conjunto de estos elementos de simetría (real) de una red cristalográfica se llama su *grupo espacial*. Una red siempre posee una determinada simetría de translación y, además, puede tener ejes simples y helicoidales de simetría, eje de giro reflejado y planos de simetría simples y de deslizamiento reflejado. En lo que concierne a la simetría de translación de la red, esta simetría viene completamente determinada por su red de Bravais, ya que, por su propia definición, la red cristalina no puede tener ningún período de translación salvo los períodos de su red de Bravais. Por lo tanto, para definir el grupo espacial de un cristal basta, además de indicar su red de Bravais, dar los elementos de simetría ligados con los giros y reflexiones. Hay que dar también, claro está, la posición relativa mutua de estos planos y ejes de simetría. Además, no hay que perder de vista que la simetría de translación de una red cristalina conduce a que si una red posee un cierto eje o plano de simetría, se tiene una infinidad de tales ejes o tales planos paralelos entre sí, ejes y planos que se superponen en los desplazamientos paralelos asociados con los períodos de translación de la red. Finalmente, además de estos ejes (o de estos planos) de simetría, separados unos de otros por los períodos de la red, la existencia simultánea de la simetría de translación y la de ejes (planos) de simetría conduce a que aparezcan otros ejes (planos) que no se pueden hacer coincidir con los primeros mediante desplazamientos paralelos correspondientes a un período, cualquiera que éste sea. Por ejemplo, la existencia de un plano de simetría conduce a que aparezcan, no sólo planos paralelos al mismo situados a distancias de un período uno de otro,

sino también planos de simetría que dividen estos períodos por la mitad. En efecto, es fácil comprobar que la reflexión en un cierto plano seguida de una translación a una distancia d en una dirección perpendicular al plano es equivalente a una simple reflexión en un plano paralelo al primero y que se encuentra a una distancia $d/2$ del mismo.

Todos los posibles grupos espaciales se distribuyen entre las clases cristalográficas. Así, cada grupo espacial pertenece a aquella clase en la que el conjunto de ejes y planos de simetría es el mismo que en el grupo espacial, si en este último no se hace diferencia entre los ejes simples y helicoidales y entre los planos simples y de deslizamiento. En total resultan posibles 230 grupos espaciales distintos. El primero en descubrirlos fue E. S. FEDOROV (1895). Los grupos espaciales se distribuyen en clases de la siguiente manera (tabla 1):

Tabla 1

| clase | número de grupos |
|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|
| C_1 | 1 | S_4 | 2 | S_6 | 2 | C_{6v} | 4 |
| C_t | 1 | C_4 | 6 | C_{3v} | 6 | D_6 | 6 |
| C_s | 4 | C_{4h} | 6 | D_3 | 7 | D_{6h} | 4 |
| C_2 | 3 | D_{2d} | 12 | D_{3d} | 6 | T | 5 |
| C_{2h} | 6 | C_{4v} | 12 | C_{3h} | 1 | T_h | 7 |
| C_{2v} | 22 | D_4 | 10 | C_6 | 6 | T_d | 6 |
| D_2 | 9 | D_{4h} | 20 | C_{6h} | 2 | O | 8 |
| D_{2h} | 28 | C_3 | 4 | D_{3h} | 4 | O_h | 10 |

No nos detendremos a presentar aquí una lista de los elementos de simetría de todos los grupos espaciales, lo que sería muy pesado. Su relación puede hallarse en los manuales especiales de cristalografía *.

§ 135. Red recíproca

Todas las magnitudes físicas que caracterizan las propiedades de una red cristalina poseen la misma periodicidad que la propia red. Tales magnitudes son, por ejemplo, el campo electromagnético creado en la red por los átomos que la constituyen, la densidad de carga determinada por los electrones de estos átomos, la probabilidad de hallar los átomos en uno u otro punto de la red, etc.

* Una descripción completa de los grupos espaciales se puede hallar, por ejemplo, en el libro de G. IA. LIUBARSKII *Teorija grupp i ee primenjenija v fizike* (*Teoría de grupos y sus aplicaciones a la física*), apéndice IV, Fizmatgiz, 1958, o bien en las *International tables for the determination of crystal structure*, 1935. En éstas se dan también, para cada grupo espacial, todos los puntos equivalentes.

Sea U una cualquiera de estas magnitudes. U es función de las coordenadas x, y, z de un punto del cristal o, como convendremos en escribir, de su vector posición \mathbf{r} . La función $U(\mathbf{r})$ debe ser periódica, con los mismos períodos que posee la misma red. Esto significa que debe tenerse

$$U(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = U(\mathbf{r}) \quad (135.1)$$

para valores enteros cualesquiera n_1, n_2, n_3 ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ son períodos fundamentales de la red).

Desarrollemos la función periódica $U(\mathbf{r})$ en serie triple de Fourier. Este desarrollo se puede escribir en la forma

$$U = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}} \quad (135.2)$$

donde la suma se extiende a todos los valores posibles del vector \mathbf{b} . Estos valores posibles \mathbf{b} vienen determinados por la condición de que la función U , representada en forma de serie (135.2), satisfaga la condición de periodicidad (135.1). Esto significa que todos los factores exponenciales no deben variar al substituir \mathbf{r} por $\mathbf{r} + \mathbf{a}$, donde \mathbf{a} es uno cualquiera de los períodos de la red. Para esto es necesario que el producto escalar $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ sea siempre un número entero. Eligiendo para \mathbf{a} sucesivamente los períodos fundamentales $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, debemos tener, por consiguiente,

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b} = p_1, \quad \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b} = p_2, \quad \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b} = p_3$$

donde p_1, p_2, p_3 son números enteros positivos o negativos (incluyendo el cero). La solución de estas tres ecuaciones tiene la forma

$$\mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3 \quad (135.3)$$

donde los vectores \mathbf{b}_i se determinan en función de los \mathbf{a}_i mediante las relaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{1}{v} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), & \mathbf{b}_2 &= \frac{1}{v} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), & \mathbf{b}_3 &= \frac{1}{v} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2), \\ v &= \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \end{aligned} \quad (135.4)$$

De esta manera, hemos determinado los posibles valores del vector \mathbf{b} . La suma en (135.2) se extiende a todos los valores enteros p_1, p_2, p_3 .

Geométricamente, el producto $v = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ representa, como es sabido, el

volumen del paralelepípedo construido con los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, es decir, el volumen de una celda elemental; en cambio, los productos $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$, etc., representan las áreas de las tres caras de esta celda. Los vectores \mathbf{b}_i tienen, por lo tanto, la dimensión inversa de una longitud y sus valores absolutos son iguales a los recíprocos de las alturas del paralelepípedo construido con los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.

De (135.4) resulta que entre \mathbf{b}_i y \mathbf{a}_i se tienen las relaciones

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_k = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq k, \\ 1 & \text{si } i = k \end{cases} \quad (135.5)$$

Esto significa que el vector \mathbf{b}_1 es perpendicular a los vectores $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ y análogamente para $\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

Una vez determinados los vectores \mathbf{b}_i , podemos construir formalmente una red con los períodos fundamentales $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. La red así construida se llama *red recíproca*, y los vectores $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ se llaman períodos (fundamentales) de la red recíproca.

Es evidente que una celda de la red reciproca de una red triclinica de Bravais es también un paralelepípedo arbitrario. Análogamente, las redes reciprocas de las redes de Bravais simples de los otros sistemas son también redes simples del mismo sistema; por ejemplo, la red reciproca de una red de Bravais cúbica simple tiene también una celda cúbica simple. Además, es fácil comprobar mediante una sencilla construcción que la red reciproca de una red de Bravais de caras centradas (rómbica, tetragonal y cúbica) es una red centrada del mismo sistema. Recíprocamente, las redes de Bravais centradas poseen una red reciproca con celdas de caras centradas. Finalmente, en las redes con bases centradas las redes reciprocas tienen también celdas con bases centradas.

Calculemos el «volumen» de una celda elemental de la red reciproca. Este volumen es igual a

$$v' = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$$

Substituyendo aquí las expresiones (135.4), encontraremos:

$$v' = \frac{1}{v^3} [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] \cdot [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)] = \frac{1}{v^3} ([\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] \cdot \mathbf{a}_1) \cdot ([\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] \cdot \mathbf{a}_2),$$

o finalmente:

$$v' = \frac{1}{v} \quad (135.6)$$

Así, pues, el volumen de una celda elemental de la red recíproca es igual al valor recíproco del volumen de una celda elemental de la red directa.

Como es sabido, una ecuación de la forma

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{r} = \text{const}$$

en la que \mathbf{b} es un vector constante, representa un plano perpendicular al vector \mathbf{b} y que se encuentra a la distancia const/b del origen de coordenadas. Elijamos para éste uno cualquiera de los nudos de la red de Bravais y sea $\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$ un vector cualquiera de la red recíproca (p_1, p_2, p_3 son números enteros). Escribiendo también \mathbf{r} en la forma $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, obtenemos la ecuación del plano en la forma

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{r} = n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3 \equiv m. \quad (135.7)$$

donde m es una constante dada. Para que esta ecuación represente un plano al que pertenezcan una infinidad de nudos de la red de Bravais (tales planos se llaman *planos cristalinos*) es necesario que quede satisfecha por un conjunto de números enteros n_1, n_2, n_3 . Para ello, evidentemente, la constante m debe también ser un número entero. Para valores p_1, p_2, p_3 dados y para una constante m que tome diferentes valores enteros, la ecuación (135.7) determina, por lo tanto, una infinidad de planos cristalinos que son todos paralelos entre sí. A cada vector de la red recíproca corresponde una familia de planos cristalinos paralelos determinada de esta manera.

Los números p_1, p_2, p_3 en (135.7) pueden considerarse siempre como primos entre sí, es decir, sin ningún divisor común, salvo la unidad. Si existiera un tal divisor, se podría dividir por él ambos miembros de la igualdad, con lo que se obtendría una igualdad del mismo tipo. Los números p_1, p_2, p_3 se llaman *índices de Miller* de la familia dada de planos cristalinos y se designan por (p_1, p_2, p_3) .

El plano (135.7) corta a los ejes de coordenadas (elegidos a lo largo de los períodos fundamentales $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) en los puntos $ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_3$. La razón de las longitudes de los segmentos (medidos, respectivamente, en unidades a_1, a_2, a_3) determinados por el plano sobre los ejes de coordenadas es $1/p_1 : 1/p_2 : 1/p_3$, es decir, estas longitudes son inversamente proporcionales a los índices de Miller. Así, los índices de Miller de los planos paralelos a los planos de coordenadas (es decir, de los planos que determinan sobre los ejes segmentos que están en la relación $\infty : \infty : 1$), son iguales a $(100), (010), (001)$ —en correspondencia con los tres planos de coordenadas. Los planos paralelos a un plano diagonal del paralelepípedo fundamental de la red tienen los índices (111) , etc.

Es fácil determinar la distancia entre dos planos consecutivos de una misma familia. La distancia del plano (135.7) al origen de coordenadas es m/b , donde b es la «longitud» del vector dado de la red recíproca. Para el plano siguiente, esta

distancia es $(m+1)/b$. La distancia d entre estos dos planos es, en cambio, $m+1/b - m/b$, es decir,

$$d = \frac{1}{b}. \quad (135.8)$$

Ésta es igual al valor recíproco de la longitud del vector \mathbf{b} .

§ 136. Representaciones irreducibles de los grupos espaciales

Las aplicaciones físicas de la teoría de la simetría están ligadas de ordinario con el empleo del formalismo matemático de las llamadas *representaciones de los grupos**. En particular, encontraremos tales aplicaciones en el capítulo que sigue. Dado que en este caso se tratará de la simetría de los cristales, es necesario considerar previamente la cuestión de la clasificación y del método de construir las representaciones irreducibles de los grupos espaciales.

Cada grupo espacial contiene el subgrupo de las translaciones formado por la infinitud de todos los desplazamientos paralelos posibles que permiten superponer la red cristalográfica sobre sí misma (este subgrupo representa también, desde el punto de vista matemático, lo que se llama red de Bravais del cristal). El grupo espacial total se obtiene a partir de este subgrupo añadiéndole n elementos, que contienen giros y reflexiones, donde n es el número de transformaciones de simetría de la correspondiente clase cristalográfica; estos elementos los llamaremos *rotacionales*. Todo elemento del grupo espacial se puede representar como producto de un elemento de la simetría de translación por un elemento «rotacional».

Si el grupo espacial no contiene ni ejes helicoidales ni planos de deslizamiento esenciales, se pueden elegir en calidad de los n elementos rotacionales simplemente las n transformaciones de simetría — giros y reflexiones de la clase cristalográfica; en este caso, estos elementos constituyen también de suyo un subgrupo del grupo espacial. En cambio, en el caso contrario, los elementos rotacionales son giros y reflexiones con un desplazamiento simultáneo de amplitud igual a una determinada fracción de uno de los períodos fundamentales de la red. En tales grupos espaciales los elementos de simetría rotacionales «se encadenan» con los de translación y su conjunto no forma de por sí un subgrupo; por ejemplo, una doble reflexión en un plano de deslizamiento no es la transformación idéntica, sino la translación correspondiente a uno de los períodos fundamentales de la red.

Toda representación irreducible de un grupo espacial se puede realizar por un conjunto de funciones de la forma**

* Suponemos que de la teoría de grupos el lector conoce lo que contiene, por ejemplo, el capítulo 12 de la *Mecánica cuántica*.

** Los razonamientos que se exponen a continuación se deben a F. SEITZ, 1936.

$$\phi_{ka} = u_{ka} e^{ikr}, \quad (136.1)$$

donde los \mathbf{k} son vectores constantes, u_{ka} son funciones periódicas (con los períodos de la red); el índice $\alpha = 1, 2, \dots$ numera las funciones con iguales vectores \mathbf{k} .

Como resultado de un desplazamiento paralelo, es decir, de una transformación de la forma $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$ (donde \mathbf{a} es un período cualquiera de la red), las funciones (136.1) quedan multiplicadas por las constantes $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$. Con otras palabras, en la representación que proporcionan las funciones (136.1) las matrices de translación son diagonales. Es evidente que dos vectores \mathbf{k} que difieren en $2\pi\mathbf{b}$ (donde \mathbf{b} es un período cualquiera de la red recíproca) conducen a una misma ley de transformación de las funciones ϕ_{ka} en las translaciones: dado que $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ es un número entero, se tiene $e^{2\pi i \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}} = 1$. Clasificaremos a tales vectores \mathbf{k} de *equivalentes*. Si consideramos los vectores $\mathbf{k}/2\pi$ que tienen por origen un vértice de una celda de la red recíproca y por extremo sus diferentes puntos, todos los vectores no equivalentes se agotan en una celda elemental.

En cambio, al aplicar un elemento rotacional de simetría, la función ϕ_{ka} se transforma en una combinación lineal de funciones $\phi_{k'a}$ con diferentes valores α y con un vector \mathbf{k}' que se obtiene a partir de \mathbf{k} mediante el giro o la reflexión correspondiente aplicado a la red recíproca *. El conjunto de todos los vectores \mathbf{k} (no equivalentes) que se obtienen unos de otros por aplicación de todos los n elementos rotacionales del grupo se llama *estrella* del vector \mathbf{k} . En el caso general de un vector \mathbf{k} arbitrario, su estrella contiene n vectores. Entre las funciones ϕ_{ka} de la base de una representación irreducible deben figurar en todo caso funciones con todos los vectores de la estrella de \mathbf{k} ; es claro que, dado que las funciones con vectores \mathbf{k} no equivalentes quedan multiplicadas en las translaciones por factores diferentes, es imposible disminuir el número de las funciones que se transforman entre sí mediante una elección adecuada de combinaciones lineales, cualquiera que sea esta elección.

Para determinados valores de \mathbf{k} el número de vectores de su estrella puede resultar ser menor que n , ya que puede ocurrir que algunos de los elementos de simetría rotacionales no cambien \mathbf{k} o lo transformen en un vector equivalente. Así, si el vector \mathbf{k} está dirigido a lo largo de un eje de simetría, dicho vector no cambia en las rotaciones en torno de este eje; un vector de la forma $\mathbf{k} = \pi\mathbf{b}_i$, donde \mathbf{b}_i es uno de los períodos fundamentales de la red recíproca, se transforma en la inversión en un vector equivalente $-\pi\mathbf{b}_i = \pi\mathbf{b}_i - 2\pi\mathbf{b}_i$.

El conjunto de los elementos rotacionales de simetría (considerados todos como simples) que pertenecen al grupo espacial considerado y que no alteran el vector \mathbf{k} (o que lo transforman en otro equivalente), lo llamaremos grupo de *simetría propia* del vector \mathbf{k} o simplemente grupo \mathbf{k} ; constituye uno de los grupos puntuales ordinarios de simetría.

Consideremos primero el caso más sencillo, aquél en que el grupo espacial carece

* Para la transformación del vector \mathbf{k} en la red recíproca, todos los ejes y planos de simetría deben considerarse, claro está, como simples.

de ejes helicoidales o de planos de deslizamiento. Las funciones de base de una representación irreducible de dicho grupo pueden representarse en forma de productos

$$\phi_{ka} = u_a \psi_k , \quad (136.2)$$

donde las u_a son funciones periódicas y ψ_k son combinaciones lineales de expresiones $e^{ik \cdot r}$ (con vectores k equivalentes) invariantes respecto de las transformaciones del grupo de simetría propia del vector k ; el vector k en (136.2) toma todos los valores de su estrella. Las funciones periódicas u_a no cambian en las translaciones; en cambio las funciones ψ_k (y con ellas también las ϕ_{ka}) quedan multiplicadas por $e^{ik \cdot a}$. En los giros y reflexiones que pertenecen al grupo de k , no cambian las funciones ψ_k , y las funciones u_a se transforman entre sí. Con otras palabras, las funciones u_a proporcionan una de las representaciones irreducibles del grupo puntual de k (llamadas, en relación con esto, *representaciones pequeñas*). Finalmente, los elementos rotacionales que no figuran en el grupo de k transforman entre sí conjuntos de funciones (136.2) con vectores k no equivalentes. La dimensión de la representación así construida del grupo espacial es igual al producto del número de vectores en la estrella de k por la dimensión de la representación pequeña.

De esta manera, el problema de hallar todas las representaciones irreducibles de los grupos espaciales (sin ejes helicoidales ni planos de deslizamiento) queda por completo reducido a la clasificación de los vectores k de acuerdo con su simetría propia y al problema conocido de hallar las representaciones irreducibles de los grupos puntuales finitos.

Pasemos ahora a los grupos espaciales con ejes helicoidales o con planos de deslizamiento. La existencia de tales elementos de simetría sigue careciendo de importancia si el vector k es tal que en todas las transformaciones de su grupo no cambia (es decir, no se transforma en otro equivalente) *. En tal caso, las correspondientes transformaciones irreducibles se realizan como antes por funciones de la forma (136.2), en las que u_a forman la base de una representación del grupo puntual del vector k . La única diferencia con relación al caso anterior consistirá en que en las transformaciones rotacionales las funciones $\psi_k = e^{ik \cdot r}$ en (136.2) no permanecerán invariables, sino que vendrán multiplicadas por $e^{ik \cdot \tau}$, donde τ es aquella fracción de período de la red que corresponde al desplazamiento en el eje helicoidal o en el plano de deslizamiento.

Para todos los demás valores de k las funciones de la forma (136.2) dejan de ser aplicables. En una transformación rotacional, ligada con una translación simultánea τ , las funciones $e^{ik \cdot r}$ con valores de k equivalentes, pero, con todo, distintos, quedan multiplicadas por factores diferentes (dado que $b \cdot \tau$ no es un número entero); por ello, sus combinaciones lineales ψ_k no se transformarán entre sí.

En tales casos, resulta ya imposible considerar por separado los elementos rota-

* Esto vale siempre, en particular, para el vector $k = 0$ y para un vector genérico, para el que el único elemento de su grupo es la transformación idéntica.

cionales y los de translación. Sin embargo, de entre las infinitas translaciones basta considerar tan sólo un número finito. Llamemos « grupo ampliado del vector \mathbf{k} » el grupo constituido por las correspondientes transformaciones rotacionales (junto con las translaciones ligadas con ellas correspondientes a las fracciones de períodos τ) y todas aquellas translaciones para las que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2\pi$ no es un número entero; en cambio, las translaciones para las que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2\pi$ es un número entero se consideran aquí como transformaciones idénticas. Las funciones $\phi_{\mathbf{k}\alpha}$ que son base de las representaciones irreducibles del grupo finito así formado, junto con las correspondientes funciones $\phi_{\mathbf{k}\alpha}$ de los otros vectores de la estrella dada de \mathbf{k} , proporcionan representaciones irreducibles del grupo espacial. La dimensión de estas representaciones es igual al producto de la dimensión de la representación del grupo ampliado del vector \mathbf{k} por el número de vectores de la estrella.

Veamos en un ejemplo concreto cómo se aplica este método.

Para caracterizar de una manera clara los elementos del grupo espacial conviene designarlos por símbolos (P/t) , donde P es un giro o una reflexión cualquiera y t el vector de la translación simultánea; al aplicarlo al vector posición de un punto cualquiera, se tiene $(P/t)\mathbf{r} = P\mathbf{r} + t$. La multiplicación de elementos se efectúa de acuerdo con la regla evidente:

$$(P' | t') (P | t) = (P'P | P't + t').$$

En particular, el elemento inverso del elemento (P/t) es

$$(P | t)^{-1} = (P^{-1} | -P^{-1}t).$$

Consideremos el grupo espacial (el grupo D_{2h}^2) correspondiente a la red de Bravais rómbica simple y que contiene los siguientes elementos rotacionales:

$$(1 | 0), (C_2^x | 0), (C_2^y | 0), (C_2^z | 0), (I | \tau), (\sigma_x | \tau), (\sigma_y | \tau), (\sigma_z | \tau),$$

donde los ejes x, y, z están dirigidos a lo largo de tres períodos fundamentales de la red y $\tau = 1/2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$ (los ejes de simetría C_2 son simples y los planos σ perpendiculares a ellos son planos de deslizamiento).

Tomemos, por ejemplo, el vector

$$\frac{\mathbf{k}}{2\pi} = \left(\frac{1}{2}, 0, 0 \right);$$

los tres números entre paréntesis dan los valores de las componentes del vector res-

pecto de los ejes x, y, z medidas tomando como unidades las longitudes de las aristas ($b_i = 1/a_i$) de la celda de la red recíproca. Su simetría propia contiene todos los ejes y planos del grupo puntual D_{2h} , de modo que este vector por sí mismo constituye la estrella. La única translación (prescindiendo de sus múltiplos) para las que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2\pi$ no es un número entero es la translación $(1/\mathbf{a}_1)$. Como resultado obtenemos un grupo de 16 elementos distribuidos en 10 clases, conforme se indica en la fila superior de la tabla 2 (los elementos rotacionales se han designando, para abreviar, simplemente por C_2 , σ , I , y la translación $(1/\mathbf{a}_1)$ por a_1). Es fácil comprobar que los elementos C_2^y y $a_1 C_2^y$ son conjugados (es decir, que pertenecen a una misma clase) de la siguiente manera *. Tenemos:

$$(I | \tau)^{-1} (C_2^y | 0) (I | \tau) = (I | -\tau) (C_2^y | 0) (I | \tau) = \\ = (I | -\tau) (C_2^y I | C_2^y \tau) = (C_2^y | -\tau + C_2^y \tau).$$

Pero

$$C_2^y \tau = \frac{1}{2} (-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3), \quad -\tau + C_2^y \tau = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1 - (2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3),$$

y dado que las translaciones definidas por \mathbf{a}_3 y por $2\mathbf{a}_1$ deben considerarse como la transformación idéntica, será

$$(I | \tau)^{-1} (C_2^y | 0) (I | \tau) = (C_2^y | \mathbf{a}_1).$$

De acuerdo con el número de elementos y el número de clases en el grupo, encontramos que éste tiene ocho representaciones irreducibles de una dimensión y dos de dos dimensiones ($8 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 = 16$). Todas las representaciones unidimensionales se obtienen a partir de las representaciones del grupo puntual D_{2h} , atribuyendo a

Tabla 2

| | I | a_1 | C_2^x | $a_1 C_2^x$ | C_2^y | $a_1 C_2^y$ | C_2^z | I | σ_x | σ_y | σ_z |
|------------|-----|-------|---------|-------------|---------|-------------|---------|---------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | | | | | $a_1 I$ | $a_1 \sigma_x$ | $a_1 \sigma_y$ | $a_1 \sigma_z$ |
| Γ_1 | 2 | -2 | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Γ_2 | 2 | -2 | -2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

* Recordemos que dos elementos A y B se califican de conjugados si $A = C^{-1}BC$, donde C es también elemento del grupo.

la translación a_1 el carácter $\chi(a_1) = 1$. Sin embargo, estas representaciones aparecen aquí como «parásitas» y deben rechazarse. No corresponden al problema planteado: sus funciones de base son invariantes respecto de todas las translaciones, mientras que las funciones $e^{ik \cdot r}$ con el vector \mathbf{k} dado no son, evidentemente, invariantes respecto de la translación a_1 . De esta manera quedan en total dos representaciones irreducibles, cuyos caracteres se indican en la tabla 2*. Las funciones de base de estas representaciones se pueden elegir de la forma

$$\Gamma_1: \cos \pi x, \sin \pi x; \quad \Gamma_2: \cos \pi x \cos 2\pi y, \sin \pi x \cos 2\pi y.$$

Consideremos finalmente las representaciones que corresponden a la estrella de los dos vectores

$$(1/2, 0, \alpha), (1/2, 0, -\alpha)$$

con la simetría propia C_{2v} (el eje C_2 a lo largo del eje z); α es aquí un número arbitrario entre 0 y 1 (salvo $1/2$). El grupo ampliado de \mathbf{k} contiene 8 elementos distribuidos en 5 clases (tabla 3). (La dependencia de las funciones de base de las representaciones de este grupo con relación a la coordenada z se reduce al factor común e^{izx} o e^{-izx} , que es invariante respecto de todas las transformaciones del grupo; por ello no hay necesidad de ampliar el grupo con las translaciones a lo largo del eje z). Se tienen cuatro representaciones unidimensionales y una de dos dimensiones irreducibles de este grupo **. Las representaciones unidimensionales deben rechazarse por las mismas razones que en el caso anterior, de modo que queda solamente una representación cuyos caracteres se dan en la tabla 3. Sus funciones de base se pueden elegir de la forma

$$e^{\pm i\alpha z} \cos \pi x, \quad e^{\pm i\alpha z} \sin \pi x$$

con el símbolo + en el exponente para el vector $(1/2, 0, \alpha)$ y el signo — para el vector

Tabla 3

| | a_1 | C_2^z | σ_x | σ_y |
|---|-------|-------------|----------------|----------------|
| 1 | | $a_1 C_2^z$ | $a_1 \sigma_x$ | $a_1 \sigma_y$ |
| 2 | -2 | 0 | 0 | 0 |

$(1/2, 0, -\alpha)$; la representación irreducible total de todo el grupo espacial es de cuatro dimensiones y se realiza mediante el conjunto de estas cuatro funciones.

* El grupo considerado es isomorfo con el grupo puntual «doble» D'_{2h} ; véase Mecánica cuántica, § 99.

** Este grupo es isomorfo al grupo puntual «doble» D'_2 .

CAPÍTULO 14

CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDA ESPECIE

§ 137. Cambios de fase de segunda especie

En el § 83 se señaló ya que una transición entre fases de diferente simetría (un cristal y un líquido, distintas modificaciones cristalinas) no puede ocurrir de manera continua, como sí es posible para un líquido y para un gas. En cada estado el cuerpo posee o una u otra simetría, y por ello siempre se puede indicar a cuál de las dos fases pertenece.

La transición entre diferentes modificaciones cristalinas ocurre de ordinario mediante un cambio de fase en el que tiene lugar una reestructuración discontinua de la red cristalina y el estado del cuerpo experimenta un salto. Sin embargo, junto con estas transiciones discontinuas es también posible otro tipo de transiciones que suponen un cambio de simetría.

Para poner de manifiesto la naturaleza de estas transiciones consideremos un ejemplo concreto. A altas temperaturas, el BaTiO_3 tiene una red cúbica cuya celda es la representada en la figura 61 (los átomos Ba en los vértices, los átomos O en los centros de las caras y los átomos Ti en los centros de las celdas). Al disminuir la temperatura, para un cierto valor determinado de ésta los átomos Ti y O comienzan a desplazarse respecto de los átomos Ba en la dirección de una de las aristas del cubo. Es claro que no bien se inicia este desplazamiento la simetría de la red cambia inmediatamente pasando de la simetría cúbica a la tetragonal.

Este ejemplo se caracteriza por el hecho de que no se produce ningún salto en la variación del estado del cuerpo. La disposición de los átomos en el cristal * cambia de manera continua. Sin embargo, es suficiente un desplazamiento de los átomos, por pequeño que sea, a partir de su distribución simétrica inicial, para que la simetría de la red cambie bruscamente. El paso de una modificación cristalina a otra realizada de esta manera se llama *cambio de fase de segunda especie* para

* Para simplificar los razonamientos, convendremos en hablar de la distribución de los átomos y de la simetría de esta distribución como si los átomos estuvieran inmóviles. En realidad, deberíamos hablar de la distribución de probabilidades de las diferentes posiciones de los átomos en el espacio y de la simetría de esta distribución.

diferenciarlo de los cambios de fase ordinarios, que en tal caso se llaman *cambios de primera especie* *.

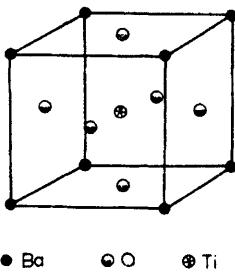


FIG. 61

Así, pues, un cambio de fase de segunda especie es continuo en el sentido de que el estado del cuerpo cambia de manera continua. Hay que subrayar, sin embargo, que la simetría en el punto de transición cambia, claro está, de modo discontinuo y en cada momento se puede indicar a cual de las dos fases pertenece el cuerpo. Pero mientras que en un punto de cambio de fase de primera especie los cuerpos se encuentran en equilibrio en dos estados distintos, en un punto de transición de segunda especie coinciden los estados de ambas fases.

Junto con los casos en los que la variación de la simetría del cuerpo se produce por desplazamiento de los átomos (como en el ejemplo presentado más arriba), la variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie puede estar vinculada con el cambio de ordenación del cristal. Conforme se indicó ya en el § 61, el concepto de ordenación aparece si el número de nudos de la red en los que se pueden encontrar los átomos de una cierta especie es mayor que el número de estos átomos. Los nudos en los que se encuentran los átomos de la especie dada en un cristal completamente ordenado los calificaremos de « propios » en contraposición a los « extraños », a los que algunos de los átomos pasan en la « desordenación » del cristal. En muchos casos que nos interesarán en relación con el problema de las transiciones de segunda especie, los nudos « propios » y « extraños » son completamente semejantes desde el punto de vista geométrico y difieren tan sólo en que son diferentes las probabilidades de encontrar en ellos los átomos de la especie dada **. Si ahora estas probabilidades, las correspondientes a los puestos « propios » y « extraños », llegan a ser comparables (con lo que, claro está, ni una ni otra serán iguales a la unidad) todos estos nudos pasarán a ser equivalentes y, por lo tanto, aparecerán nuevos elementos de simetría, es decir, crecerá la simetría de la red. Tales cristales se calificarán de *desordenados*.

* Los cambios de fase de segunda especie se llaman también *puntos de Curie* o *puntos λ* .

** Obsérvese que, en este caso, podemos siempre considerar que la probabilidad de encontrar un átomo en su « propio » nudo es mayor que la de encontrarlo en otro « extraño » simplemente por el hecho de que, en el caso contrario, podríamos llamar extraños a los nudos propios y recíprocamente.

Aclaremos lo dicho con un ejemplo. La aleación CuZn completamente ordenada tiene una red cúbica con los átomos Zn situados, digamos, en los vértices y los átomos Cu en los centros de las celdas cúbicas (figura 62, *a*; la red de Bravais es cúbica simple). En la « desordenación » (debida al aumento de la temperatura) los átomos Cu y Zn cambian de sitio, es decir, para todos los nudos pasan a ser diferentes de cero las probabilidades de encontrar en ellos átomos de una y otra especie. Entanto las probabilidades de hallar el átomo Cu (o el Zn) en los vértices y en los centros de una celda no sean iguales entre sí (cristal incompletamente ordenado), estos nudos siguen siendo no equivalentes y la simetría de la red es la de antes. Pero no bien estas probabilidades pasan a ser comparables, todos los nudos se transforman en equivalentes y la simetría del cristal crece — aparece un nuevo periodo de translación (de un vértice al centro de la celda) y el cristal posee una red de Bravais cúbica centrada (fig. 62, *b*).

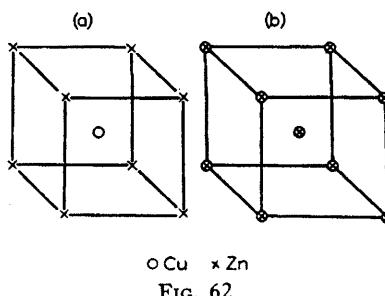


FIG. 62

En cada caso de ordenación es posible introducir una cierta característica cuantitativa — el *grado de ordenación* η — definiéndola de tal manera que sea igual a cero en una fase desordenada y que en los cristales con un diferente grado de ordenación tenga valores distintos de cero, positivos o negativos. Así, en el ejemplo presentado de la aleación CuZn esta magnitud se puede definir por la igualdad

$$\eta = \frac{w_{\text{Cu}} - w_{\text{Zn}}}{w_{\text{Cu}} + w_{\text{Zn}}},$$

donde w_{Cu} y w_{Zn} son las probabilidades de hallar, en un nudo dado, el átomo Cu y el átomo Zn.

Subrayaremos una vez más el hecho esencial de que la simetría de un cristal cambia (crece) tan sólo en el momento en que η se anule exactamente; cualquier otro grado de ordenación, por pequeño que sea, pero diferente de cero, conduce ya a la misma simetría que poseía el cristal completamente ordenado.

Si, al aumentar la temperatura, el grado de ordenación se anula bruscamente a partir de un cierto valor finito no nulo, la transición del cristal ordenado al desordenado será un cambio de fase de primera especie. Pero si el grado de ordenación se anula de manera continua, sin ningún salto, tendremos un cambio de fase de segunda especie*.

Hasta aquí hemos hablado tan sólo de transiciones entre diferentes modificaciones cristalinas. Pero los cambios de fase de segunda especie no tienen por qué estar ligados de manera necesaria con un cambio de simetría de, precisamente, la disposición de los átomos en la red. Mediante una transición de segunda especie puede producirse también la transformación, una en otra, de dos fases que se distinguen entre sí por cualquier propiedad de simetría distinta de aquélla. Tales son los puntos de Curie de las substancias ferromagnéticas (puntos de transición de una ferromagnética en una paramagnética); en este caso nos encontramos ante un cambio de simetría de la distribución de los momentos magnéticos elementales en el cuerpo (más exactamente, con la desaparición de las corrientes j en él, véase la nota de la página 494). Cambios de fase de segunda especie lo son también el paso de un metal a un estado superconductor (en ausencia de un campo magnético) y el paso del helio líquido a un estado superfluido. En estos dos casos el estado del cuerpo cambia de manera continua, pero en el punto de transición el cuerpo adquiere de pronto una propiedad cualitativamente nueva.

Dado que los estados de las dos fases en un punto de transición de segunda especie coinciden, es claro que la simetría del cuerpo en el punto mismo de transición debe contener, en cualquier caso, todos los elementos de simetría de una y otra fase. Más adelante se demostrará que, en el propio punto de transición, la simetría coincide con la simetría a un lado de este punto, es decir, con la simetría de una de las fases. De esta manera, el cambio en la simetría de un cuerpo debido a un cambio de fases de segunda especie posee la siguiente propiedad muy importante: comparadas una con otra, la simetría de una de las fases es más alta y la simetría de la otra fase es más baja**. Hay que subrayar que en un cambio de fase de

* En principio, ciertos casos son posibles en los que el que se produzca la ordenación no conduce a que varíe la simetría del cristal. Un cambio de fase de segunda especie es entonces imposible; incluso si la transición del cristal ordenado al desordenado tuviera lugar de manera continua, no se produciría salto ninguno de la capacidad calorífica (véase más abajo; claro está, si es posible un cambio de fase de primera especie en este mismo caso).

En la literatura se afirma a veces que existe una relación entre los cambios de fase de segunda especie y la aparición en el cristal de moléculas (o de radicales) en rotación. Este punto de vista es erróneo, ya que en un punto de transición de segunda especie el estado del cuerpo debe cambiar de manera continua y, por ello, no puede aparecer ninguna variación brusca en el carácter del movimiento. Si se trata de un cambio de fase ligado con las rotaciones de las moléculas en el cristal, la diferencia entre ambas fases debe consistir en que en la fase más simétrica las probabilidades de las diferentes orientaciones de las moléculas son iguales, mientras que son diferentes en la menos simétrica.

** Recordaremos que calificamos de más alta, o superior, a la simetría que incluye todos los elementos (giros, reflexiones y períodos de translación) de la otra simetría, más baja o inferior, y, además, otros elementos adicionales.

La condición indicada es necesaria, pero en modo alguno suficiente, para que sea posible un cambio de fase de segunda especie; veremos más adelante que los cambios de simetría posibles en una tal transición están sujetos a limitaciones que van todavía más lejos.

primera especie la variación de la simetría del cuerpo no está sometida a ninguna limitación y que las simetrías de ambas fases pueden no tener nada en común.

En la inmensa mayoría de todos los casos conocidos de cambios de fase de segunda especie, la fase más simétrica corresponde a las temperaturas más elevadas, y la menos simétrica, a las más bajas. En particular, una transición de segunda especie que lleve del estado ordenado al desordenado tiene lugar siempre con aumento de la temperatura. Esta regla, sin embargo, no es una ley termodinámica y, por lo tanto admite excepciones *.

El hecho de que el estado no experimente un salto en un punto de cambio de fase de segunda especie, conduce a que las funciones termodinámicas del estado del cuerpo (su entropía, energía, volumen, etc.) se conservan continuas al pasar por el punto de transición. Por consiguiente, en particular, un cambio de fase de segunda especie, a diferencia de las transiciones de primera especie, no va acompañado de emisión u absorción de calor. Sin embargo, veremos más adelante que las derivadas de dichas magnitudes termodinámicas (es decir, la capacidad calorífica del cuerpo, el coeficiente de dilatación térmica, la compresibilidad, etc.) experimentan un salto en un punto de transición de segunda especie.

Hay que pensar que, desde el punto de vista matemático, un punto de cambio de fase de segunda especie constituye una cierta singularidad de sus magnitudes termodinámicas, en particular del potencial termodinámico Φ (se desconoce actualmente el carácter de esta singularidad). Para explicar esta circunstancia, recordaremos primero (véase § 83) que un punto de cambio de fase de primera especie no constituye una singularidad: es éste un punto en el que los potenciales termodinámicos de las dos fases $\Phi_1(P, T)$ y $\Phi_2(P, T)$ son iguales entre sí, correspondiendo cada una de las funciones Φ_1 y Φ_2 , a uno y otro lado del punto de transición, a un cierto estado de equilibrio del cuerpo (aunque, posiblemente, metaestable). Por el contrario, en un cambio de fase de segunda especie el potencial termodinámico de cada una de las fases, considerado formalmente más allá del punto de transición, no corresponde, en general, a ningún estado de equilibrio, cualquiera que sea, es decir, a ningún mínimo de Φ (veremos en el siguiente párrafo que el potencial termodinámico de la fase más simétrica incluso correspondería a un máximo de Φ al otro lado del punto de transición).

Con este último hecho está ligada la imposibilidad de fenómenos de sobrecalentamiento o subenfriamiento en los cambios de fase de segunda especie (que son posibles en los cambios de fase ordinarios). Ninguna de las fases puede en este caso existir, en modo alguno, más allá del punto de transición (prescindimos, claro, del tiempo de establecimiento de la distribución de equilibrio de los átomos, tiempo que en los cristales sólidos puede resultar ser considerable).

* Tal es, por ejemplo, el llamado *punto inferior de Curie* de la sal de Seignette, por debajo del cual el cristal pertenece al sistema rómbico, mientras que por encima del mismo corresponde al monoclínico.

PROBLEMA

Sea c la concentración de los átomos de una de las componentes de una disolución sólida binaria y c_0 la concentración de las posiciones « propias » para estos átomos. Si $c \neq c_0$, el cristal no puede estar completamente ordenado. Suponiendo pequeña la diferencia $c - c_0$ y el cristal ordenado casi por completo, determinar la concentración λ de los átomos en las posiciones « extrañas » expresándola en función del valor λ_0 que tendría (para los valores de P y T dados) cuando $c = c_0$ (WIGNER y SHOTKY, 1930).

Solución. Considerando siempre los átomos de sólo una de las componentes, introduciremos la concentración λ de los átomos en las posiciones extrañas y la concentración λ' en las posiciones propias en las que no se encuentra el propio átomo (las concentraciones se refieren al número total de átomos en el cristal). Es evidente que

$$c - c_0 = \lambda - \lambda'. \quad (1)$$

Consideraremos todo el cristal como una « disolución » de átomos que se encuentran en posiciones extrañas y de nudos en los que no se encuentra el correspondiente átomo, representando el papel de « disolvente » las partículas que se encuentran en sus propias posiciones. El paso de los átomos de posiciones extrañas a las que les son propias se puede entonces considerar como una « reacción química » entre las « substancias disueltas » (con pequeñas concentraciones λ y λ') con formación de « disolvente » (con una concentración ≈ 1). Aplicando a esta « reacción » la ley de acción de las masas, obtendremos $\lambda\lambda' = K$, donde K depende solamente de P y T . Para $c = c_0$ debe ser $\lambda = \lambda' = \lambda_0$; por lo tanto, $K = \lambda_0^2$, de modo que

$$\lambda\lambda' = \lambda_0^2. \quad (2)$$

De (1) y (2) se deducen las concentraciones buscadas:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2} \right],$$

$$\lambda' = \frac{1}{2} \left[-(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2} \right].$$

§ 138. Discontinuidad de la capacidad calorífica *

Para describir matemáticamente un cambio de fase de segunda especie introduciremos una magnitud η , que determine en qué grado difiere la disposición de los átomos en la fase menos simétrica comparada con su disposición en la fase más simétrica; a esta última corresponde el valor $\eta = 0$, y en la fase menos simétrica η tiene valores diferentes de cero, positivos o negativos. Así, para las transiciones ligadas con un cambio de ordenación del cristal, se puede entender por η el grado de ordenación; en las transiciones ligadas con un desplazamiento de los átomos

* La teoría expuesta en este párrafo y en los que siguen se debe a L. D. LANDAU (1937).

(como en el BaTiO_3) *, se puede entender por η la magnitud del desplazamiento, etcétera.

Para abreviar, convendremos en llamar en lo que sigue *fase simétrica*, simplemente, a la fase más simétrica, y a la menos simétrica, fase no simétrica.

Cuando se consideran las magnitudes termodinámicas de un cristal para desviaciones dadas respecto del estado simétrico (es decir, para valores dados de η), podemos representar el potencial termodinámico Φ como función de P , T , η . Al hacerlo, claro está, hay que tener presente que en la función $\Phi(P, T, \eta)$ la variable η , en cierto sentido, no es equivalente a las variables P y T ; mientras que la presión y la temperatura se pueden dar arbitrariamente, el valor η , que realmente se tiene debe determinarse a partir de la condición de equilibrio térmico, es decir, de la condición de que Φ sea mínimo (para los valores dados de P y T).

La continuidad de la variación del estado en un cambio de fase de segunda especie encuentra su expresión matemática en el hecho de que cerca del punto de transición la magnitud η toma valores tan pequeños cuanto se quiera. Al considerar un entorno del punto de transición, desarrollaremos $\Phi(P, T, \eta)$ en serie de potencias de η :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots, \quad (138.1)$$

donde los coeficientes α , A , B , C , ..., son funciones de P y T .

Hay que subrayar, sin embargo, que la posibilidad de este desarrollo no es en modo alguno evidente a priori. Además, dado que, conforme ya se indicó, un punto de transición de segunda especie debe ser un punto singular del potencial termodinámico, todo hace esperar que dicho desarrollo no se pueda efectuar hasta términos de orden cualquiera y que los coeficientes del desarrollo tengan singularidades como funciones de P y T . Fijar por completo el carácter de la singularidad del potencial termodinámico en el punto de transición presenta grandes dificultades y es algo que no se ha llevado a cabo todavía. La teoría que se expone a continuación se apoya en la hipótesis de que la existencia de una singularidad no se manifiesta en los términos del desarrollo que se utilizan en ella. Antes de que se haya establecido una teoría completa, es difícil decir cuáles de los resultados así obtenidos pueden exigir una modificación y en qué medida.

Se puede demostrar (véase el párrafo siguiente) que si los estados con $\eta = 0$ y $\eta \neq 0$ difieren en su simetría (como suponemos), el término de primer orden del desarrollo (138.1) se anula idénticamente: $\alpha \equiv 0$. En cuanto al coeficiente $A(P, T)$ del término de segundo orden, es fácil ver que debe anularse en el propio punto de transición. En efecto, al mínimo de Φ debe corresponder el valor $\eta = 0$ en la fase simétrica; para ello, evidentemente, es necesario que sea $A > 0$. Por el contrario, al otro lado del punto de transición, en la fase no simétrica, al estado estable (es

* Para evitar interpretaciones erróneas, haremos observar que en el caso concreto del BaTiO_3 el desplazamiento de los átomos experimenta un salto en el punto de transición, salto que, si bien es pequeño, no es nulo, de modo que la transición es, en realidad, de primera especie.

decir, al mínimo de Φ) deben corresponder valores de η diferentes de cero; esto es solamente posible para $A < 0$ (en la figura 63 se representa la forma de la función $\Phi(\eta)$ para $A < 0$ y para $A > 0$). Por consiguiente, siendo positivo a un lado del punto de transición y negativo al otro lado, A debe anularse en dicho punto:

$$A_c(P, T) = 0 \quad (138.2)$$

donde el subíndice c caracteriza el punto de transición.

Pero para que incluso el propio punto de transición sea un estado estable, es decir, para que en él Φ como función de η tenga un mínimo (para $\eta = 0$), es necesario que en este punto se anule también el término de tercer orden y que el término de cuarto orden sea positivo:

$$B_c(P, T) = 0, \quad C_c(P, T) > 0. \quad (138.3)$$

Dado que el coeficiente C es positivo en el punto de transición, positivo será también, claro está, en un entorno del mismo.

Dos casos son posibles. El término de tercer orden puede resultar idénticamente nulo en virtud de las propiedades de simetría del cristal: $B(P, T) \equiv 0$. Entonces, para el punto de transición queda una condición, la $A(P, T) = 0$; esta condición determina P en función de T y recíprocamente. Así, pues, existe (en el plano P, T) toda una línea de puntos de cambio de fase de segunda especie *.

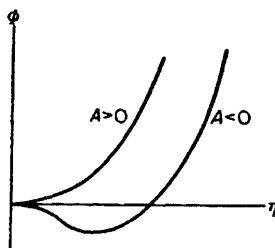


FIG. 63

Pero si B no se anula idénticamente, los puntos de transición vienen determinados por dos ecuaciones: $A(P, T) = 0$, $B(P, T) = 0$. En este caso, por consiguiente, los puntos de cambio continuo de fase son puntos aislados.

El caso más interesante es, claro está, aquél en que se tiene toda una línea de puntos de transición continua. En lo que sigue entenderemos por cambios de fase

* La condición de que en el desarrollo (138.1) falte el término en η^3 es, en realidad, una condición necesaria, pero no, en modo alguno, suficiente, para que sea posible la existencia de cambios de fase de segunda especie — véase la nota de la pág. 537.

de segunda especie tan sólo los correspondientes a este caso; pasemos ahora a estudiarlos *. De esta manera, supondremos que $B(P, T) \equiv 0$, de modo que el desarrollo del potencial termodinámico tiene la forma

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4 + \dots, \quad (138.4)$$

Aquí es $C > 0$, y en cuanto a A , se tiene $A > 0$ en la fase simétrica y $A < 0$ en la fase no simétrica; los puntos de transición se determinan por la ecuación $A(P, T) = 0$.

Si se considera la transición para un valor dado de la presión, cerca del punto de transición (cuya temperatura designamos por T_c) se puede escribir:

$$A(T) = a(T - T_c), \quad (138.5)$$

donde $a = \frac{\partial A}{\partial T} \Big|_{T=T_c}$ es una constante. En cuanto al coeficiente $C(T)$, podemos tomarlo igual, simplemente, a la constante $C(T_c)$.

La dependencia de η respecto de la temperatura cerca del punto de transición en la fase no simétrica se determina a partir de la condición de que Φ sea mínimo considerado como función de η . Igualando a cero la derivada $\partial\Phi/\partial\eta$ obtendremos: $\eta(A + 2C\eta^2) = 0$, de donde

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T_c - T) \quad (138.6)$$

(la solución $\eta = 0$ corresponde a la fase simétrica)**.

Determinemos ahora la entropía del cuerpo cerca del punto de transición. Prescindiendo de las potencias superiores de η , de (138.4) se deduce:

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

donde $S_0 = -\partial\Phi_0/\partial T$ (el término con la derivada de η respecto de la temperatura desaparece en virtud de que $\partial\Phi/\partial\eta = 0$). En la fase simétrica es $\eta = 0$ y $S = S_0$; en la no simétrica, en cambio, se tiene $\eta^2 = -A/2C$, de modo que

* Se puede demostrar [véase L. LANDAU, ZhETF, 7, 627 (1937)] que entre un líquido y un sólido (un cristal) es imposible en cualquier caso un cambio de fase de segunda especie debido precisamente a que existe el término de tercer orden en el desarrollo del potencial termodinámico.

** Hay que hacer observar que para $A < 0$ el valor $\eta = 0$ correspondería a un máximo de Φ .

$$S = S_0 + \frac{A}{2C} \frac{\partial A}{\partial T} = S_0 + \frac{a^2}{2C} (T - T_c). \quad (138.7)$$

En el propio punto de transición esta expresión se reduce a S_0 , de forma que la entropía se conserva continua en dicho punto, como debía ser.

Finalmente, determinemos la capacidad calorífica $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ de las dos fases en el punto de transición. Para la fase no simétrica, tenemos, derivando (138.7):

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C} \quad (138.8)$$

Para la fase simétrica, en cambio, es $S = S_0$ y, por consiguiente, $C_p = C_{p0}$. Así, pues, llegamos a la conclusión de que en un punto de cambio de fase de segunda especie la capacidad calorífica experimenta un salto. Dado que $C > 0$, en el punto de transición será $C_p > C_{p0}$, es decir, la capacidad calorífica crece al pasar de la fase simétrica a la no simétrica.

Junto con C_p , experimentan un salto también otras magnitudes: C_v , el coeficiente de dilatación térmica, la compresibilidad, etc. No resulta difícil expresar los saltos de todas estas cantidades unos en función de otros. Partiremos del hecho de que el volumen y la entropía en un punto de transición son continuos, es decir, que sus saltos ΔV y ΔS son iguales a cero:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0$$

Derivemos estas igualdades respecto de la temperatura a lo largo de la curva de puntos de transición, es decir, considerando la presión como función de la temperatura determinada por esta curva. Esto da:

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= 0 \end{aligned} \quad (138.9)$$

[ya que $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$]. Estas dos igualdades ligan los saltos en un punto de cambio de fase de segunda especie correspondientes a la capacidad calorífica C_p , al coeficiente de dilatación térmica y a la compresibilidad (W. KEESEOM, P. EHRENFEST, 1933).

Derivando las igualdades $\Delta S = 0$ y $\Delta P = 0$ (la presión, claro está, no cambia durante la transición) a lo largo de la curva de puntos de transición, pero eligiendo como variables independientes la temperatura y el volumen, se encuentra:

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta C_v}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= 0. \end{aligned} \quad (138.10)$$

De las igualdades (138.9) y (138.10) se deducen los saltos de las magnitudes C_p , C_v , $(\partial P/\partial T)_V$, $(\partial V/\partial T)_P$, etc., expresados en función del salto de la magnitud $(\partial V/\partial P)_T$:

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= -\frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, & \Delta C_p &= -T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \\ \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= -\frac{dV}{dT} \Delta \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}, & \Delta C_v &= T \left(\frac{dV}{dT} \right)^2 \Delta \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \end{aligned} \quad (138.11)$$

Observemos que los saltos de la capacidad calorífica C_p y de la compresibilidad $(\partial V/\partial P)_T$ tienen el mismo signo, como se ve en las fórmulas obtenidas. En virtud de lo dicho antes acerca del salto de la capacidad calorífica, se sigue de aquí que la compresibilidad disminuye bruscamente al pasar de la fase no simétrica a la simétrica.

La teoría termodinámica que acabamos de exponer resuelve (con las reservas hechas al principio de este párrafo) la cuestión de cuál es el carácter de la variación de las magnitudes termodinámicas en una transición continua entre fases de simetría diferente. Vemos que en este proceso deben experimentar un salto las derivadas primeras de magnitudes como la entropía, el volumen, etc. *

PROBLEMA

Hallar la relación que existe entre los saltos de la capacidad calorífica y del calor de disolución en una transición de segunda especie en la disolución (I. M. LIFSHITZ, 1950).

* Por esto mismo no tiene objeto considerar transiciones en las que experimentarían un salto tan sólo las derivadas de orden más elevado.

Solución. El calor de disolución referido a una molécula de disolvente se determina por

$$q = \frac{\partial W}{\partial n} - w'_0,$$

donde W es la entalpía de la disolución y w'_0 la entalpía por partícula del soluto puro. Dado que w'_0 nada tiene que ver con el cambio de fase en la disolución, para el salto q tenemos:

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -T \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T}$$

(se tuvo en cuenta aquí que el potencial químico $\mu' = \partial \Phi / \partial n$ es continuo en la transición). Por otra parte, derivando la ecuación $\Delta(\partial \Phi / \partial T) = 0$ (continuidad de la entropía) a lo largo de la curva que da la dependencia de la temperatura de la transición respecto de la concentración c (a presión constante), encontramos:

$$\frac{dT_0}{dc} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + N \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T} = 0.$$

De aquí resulta la relación buscada:

$$N \Delta q = \frac{dT_0}{dc} \Delta C_p.$$

Obsérvese que al deducirla no hemos hecho ninguna hipótesis acerca del grado de concentración de la disolución.

§ 139. Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie

En la teoría expuesta en el párrafo que precede hemos considerado un cambio de fase de segunda especie acompañado de una cierta variación de la simetría del cuerpo, en el supuesto de que sea posible tal transición. Sin embargo, esta teoría no permite responder a la cuestión de si es o no posible, en realidad, el que ocurra la variación dada de simetría como consecuencia de una transición de segunda especie. Sirve para este fin la teoría que se desarrolla en el presente párrafo, teoría que parte de otro planteo del problema: se da una determinada simetría del cuerpo en el propio punto de transición y se pide hallar cuál puede ser la simetría a uno y otro lado de dicho punto.

Para concretar, hablaremos de cambios de fase ligados con una variación de la

estructura de la red cristalina, es decir, con una variación de la simetría de la disposición de los átomos en la misma. Sea $\varrho(x, y, z)$ la « función densidad » (introducida en el § 128) que determina la distribución de probabilidades de las diferentes posiciones de los átomos en el cristal. La simetría de la red cristalina es el conjunto (el grupo) de aquellas transformaciones de coordenadas respecto de las cuales la función $\varrho(x, y, z)$ es invariante. Nos referimos aquí, claro está, a la completa simetría de la red, que incluye tanto los giros y las reflexiones como el conjunto infinito (discreto) de todos los posibles desplazamientos paralelos (translaciones); con otras palabras, se trata de uno de los 230 grupos espaciales.

Sea \mathfrak{G}_0 el grupo de simetría que posee el cristal en el propio punto de transición. Como es sabido por teoría de grupos, una función $\varrho(x, y, z)$ arbitraria se puede representar como combinación lineal de ciertas funciones ϕ_1, ϕ_2, \dots , que tienen la propiedad de transformarse entre sí en todas las transformaciones del grupo dado. En el caso general, el número de estas funciones es igual al número de elementos del grupo, pero para una determinada simetría de la propia función que se desarrolla, ϱ , el número de funciones ϕ_i puede ser también menor.

Sin perder de vista esta circunstancia, representaremos la función densidad $\varrho(x, y, z)$ del cristal en forma de suma

$$\varrho = \sum_i c_i \phi_i,$$

donde las funciones ϕ_i se transforman entre sí en todas las transformaciones del grupo \mathfrak{G}_0 . Las matrices de estas transformaciones forman una cierta representación del grupo \mathfrak{G}_0 . La elección de las funciones ϕ_i no es única; en vez de ellas es posible tomar, evidentemente, combinaciones lineales cualesquiera de las mismas. Como es sabido, es siempre posible elegir las funciones ϕ_i de tal manera que se distribuyan en una sucesión de conjuntos que contienen el menor número posible de funciones tales que las que forman parte de cada uno de ellos se transforman únicamente entre sí en todas las transformaciones del grupo \mathfrak{G}_0 . Las matrices de las transformaciones de las funciones que integran cada uno de estos conjuntos dan lugar a representaciones irreducibles del grupo \mathfrak{G}_0 y las propias funciones son bases de estas representaciones. De esta manera, podemos escribir

$$\varrho = \sum_n \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (139.1)$$

donde n es el número que caracteriza una representación irreducible e i es el número que caracteriza las funciones de su base. En lo que sigue supondremos que las funciones $\phi_i^{(n)}$ están normalizadas de alguna determinada manera.

Entre las funciones $\phi_i^{(n)}$ existe siempre una que es invariante respecto de todas las transformaciones del grupo \mathfrak{G}_0 (esta función es base de la llamada *representación*

idéntica del grupo). Con otras palabras, esta función (que designaremos por ϱ_0) posee la simetría \mathfrak{G}_0 . Representando la parte que queda de ϱ por $\delta\varrho$, podemos escribir:

$$\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho; \quad \delta\varrho = \sum'_n \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}, \quad (139.2)$$

donde ahora se excluye de la suma la representación idéntica (lo que se indica por el apóstrofo en el signo de suma). La función $\delta\varrho$ posee una simetría más baja que la simetría \mathfrak{G}_0 , ya que aun si $\delta\varrho$ es también invariante respecto de algunas transformaciones de este grupo, en ningún caso lo será para todas. Haremos observar que la simetría \mathfrak{G} de la función ϱ (que coincide, evidentemente, con la simetría de $\delta\varrho$) ya desde un principio se supuso, hablando estrictamente, inferior a la simetría de \mathfrak{G}_0 ; en caso contrario, en la suma (139.1) aparecería solamente un término — la propia función ϱ , que es entonces base de la representación idéntica.

Algunas representaciones irreducibles del grupo espacial pueden resultar ser complejas (es decir, en las transformaciones del grupo, las funciones de base se transforman en combinaciones lineales de sí mismas con coeficientes complejos). Junto con cada una de esas representaciones existe su conjugada compleja (realizada por las funciones conjugadas complejas de las primeras). Dado que la densidad física $\delta\varrho$ debe ser real y debe seguir siéndolo en todas las transformaciones, es claro que dos representaciones conjugadas complejas deben considerarse físicamente como una sola, pero con un número de dimensiones doble (doble número de funciones de base). La densidad $\delta\varrho$ debe ser entonces una combinación lineal real de todas estas funciones conjugadas complejas. En todo lo que sigue se supone efectuada esta reducción y que las funciones $\phi_i^{(n)}$ se han elegido reales *.

El potencial termodinámico Φ del cristal con una función densidad ϱ dada por (139.2) es función de la temperatura, de la presión y de los coeficientes $c_i^{(n)}$ (y depende, naturalmente, de la forma concreta de las propias funciones $\phi_i^{(n)}$). Los valores $c_i^{(n)}$ que realmente se presentan se determinan termodinámicamente como funciones de P y T a partir de las condiciones de equilibrio, es decir, de las condiciones de mínimo de Φ . Con ello queda también determinada la simetría \mathfrak{G} del cristal, ya que es claro que la simetría de la función (139.2), construida con funciones $\phi_i^{(n)}$ cuyas leyes de transformación se conocen, viene determinada por los valores de los coeficientes que aparecen en la combinación lineal de dichas funciones.

Para que en el propio punto de transición el cristal tenga la simetría \mathfrak{G}_0 es necesario que en este punto se anulen todas las cantidades $c_i^{(n)}$, es decir, que sea $\delta\varrho = 0$,

* La manera de construir las representaciones irreducibles de los grupos espaciales se expuso en el § 136. La observación que acabamos de hacer significa que para obtener las representaciones «físicamente irreducibles» (reales) en la estrella \mathbf{k} hay que incluir, junto con cada vector \mathbf{k} , también el vector $-\mathbf{k}$. Con otras palabras, para obtener toda la estrella necesaria \mathbf{k} hay que aplicar a un cierto \mathbf{k} de partida todos los elementos de la clase cristalográfica, completada con el centro de simetría, si éste no está ya contenido en la clase dada.

$\varrho = \varrho_0$. Dado que la variación del estado del cristal en un cambio de fase de segunda especie es continua, la anulación de $\delta\varrho$ en el punto de transición debe producirse de manera continua, y no mediante un salto, es decir, los coeficientes $c_i^{(n)}$ deben anularse tomando valores tan pequeños cuanto se quiera cerca del punto de transición. De acuerdo con esto, en un entorno del punto de transición desarrollaremos el potencial $\Phi(P, T, c_i^{(n)})$ en serie de potencias de $c_i^{(n)}$.

Observemos antes que, dado que en las transformaciones del grupo G_0 las funciones $\phi_i^{(n)}$ se transforman entre sí (dentro de los límites de la base de cada representación irreducible), es posible imaginar estas transformaciones como si lo que se transformara (según la misma ley) fueran no las funciones $\phi_i^{(n)}$, sino los coeficientes $c_i^{(n)}$. Además, dado que el potencial termodinámico del cuerpo, evidentemente, no puede depender de la elección del sistema de coordenadas, dicho potencial ha de ser invariante con relación a cualquier transformación de aquel sistema, en particular, respecto de las transformaciones del grupo G_0 . Por lo tanto, el desarrollo de Φ en potencias de $c_i^{(n)}$ debe contener en cada término combinaciones invariantes de las cantidades $c_i^{(n)}$ del grado correspondiente.

A partir de magnitudes que se transforman según una representación irreducible del grupo (distinta de la idéntica) es imposible construir un invariante lineal *. En cambio, existe un invariante de segundo orden, y sólo uno, para cada representación — una forma cuadrática definida positiva de las $c_i^{(n)}$ que se puede siempre reducir a una suma de cuadrados.

De esta manera, la primera parte del desarrollo de Φ tiene la forma

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n A^{(n)} \sum_i c_i^{(n)2}, \quad (139.3)$$

donde las $A^{(n)}$ son funciones de P y de T .

En el punto mismo de transición, el cristal debe poseer la simetría G_0 , es decir, al equilibrio deben corresponder los valores $c_i^{(n)} = 0$. Es evidente que Φ puede tener un mínimo para todas las $c_i^{(n)} = 0$ únicamente en el caso en que todas las $A^{(n)}$ son no negativas.

Si en el punto de transición todas las $A^{(n)} > 0$, también serían positivas en un entorno de dicho punto, es decir, constantemente sería $c_i^{(n)} = 0$ y no tendría lugar absolutamente ningún cambio de simetría. Para que aparezcan valores $c_i^{(n)}$ distintos de cero, es decir, para que la simetría del cuerpo cambie, es necesario que uno de los coeficientes $A^{(n)}$ cambie de signo; en el propio punto de transición, por con-

* Lo contrario significaría que la representación dada contiene la representación idéntica, es decir, que la representación es reducible.

siguiente, este coeficiente debe anularse *. (La anulación simultánea de dos coeficientes $A^{(n)}$ es posible solamente en un punto aislado del plano P, T . Un tal punto es intersección de varias líneas de transición de segunda especie).

Así, pues, a un lado del punto de transición todos los $A^{(n)} > 0$, y al otro lado uno de los $A^{(n)}$ es negativo. De acuerdo con esto, a un lado del punto de transición siempre son todos los $c_i^{(n)} = 0$, y al otro lado aparecen $c_i^{(n)}$ que son diferentes de cero.

Con otras palabras, llegamos al resultado de que a un lado del punto de transición el cristal posee la simetría más alta \mathcal{G}_0 , que se conserva en el mismo punto de transición, pero al otro lado del mismo la simetría disminuye, de modo que el grupo \mathcal{G} es subgrupo del grupo \mathcal{G}_0 .

Como resultado del cambio de signo de uno de los $A^{(n)}$, aparecen valores $c_i^{(n)}$ distintos de cero que pertenecen a la correspondiente representación n -ésima. De esta manera, el cristal con la simetría \mathcal{G}_0 se transforma en un cristal con la densidad $\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho$, donde

$$\delta\varrho = \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (139.4)$$

es una combinación lineal de funciones que son base de una sola de las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{G}_0 (cualquiera diferente de la representación idéntica). Por ello, prescindiremos en lo que sigue del índice n que indica de qué representación se trata, sobreentendiendo siempre que, de entre ellas, es precisamente la que resulta de la transición considerada.

Introduzcamos las notaciones

$$\eta^2 = \sum_i c_i^2, \quad c_i = \eta \gamma_i \quad (139.5)$$

* Rigurosamente hablando, esta condición debería formularse más exactamente como sigue. Los coeficientes $A^{(n)}$ dependen, claro está, de la forma concreta de las funciones $\phi_i^{(n)}$ —son funcionales cuadráticas de las mismas que dependen de P y T como parámetros. A un lado del punto de transición, todas estas funcionales $A^{(n)}\{\phi_i^{(n)}; P, T\}$ son esencialmente positivas. Un punto de transición se determina como punto en el que (en una variación gradual de P o de T) uno de los $A^{(n)}$ puede anularse:

$$A^{(n)}\{\phi_i^{(n)}; P, T\} \geq 0$$

A esta anulación corresponde un conjunto completamente determinado de funciones $\phi_i^{(n)}$ que, en principio, pueden determinarse mediante la resolución del correspondiente problema variacional. Estas serán precisamente las funciones $\phi_i^{(n)}$ que determinan la variación $\delta\varrho$ que se produce en el punto de transición. Substituyéndolas en $A^{(n)}\{\phi_i^{(n)}; P, T\}$, se obtiene ya sin más la función $A^{(n)}(P, T)$ para la cual se satisface la condición $A^{(n)}(P, T) = 0$ en el punto de transición. Una vez hecho esto, las funciones $\phi_i^{(n)}$ se pueden considerar como dadas, lo que se supondrá en todo lo que sigue (tener en cuenta la variación de $\phi_i^{(n)}$ con P y T conduciría a términos correctivos de un orden superior al que nos interesa aquí).

(de manera que $\sum_i \gamma_i^2 = 1$) y escribamos el desarrollo de Φ en la forma

$$\Phi = \Phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \eta^4 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots, \quad (139.6)$$

donde $f_{\alpha}^{(3)}, f_{\alpha}^{(4)}, \dots$ son invariantes de orden tercero, cuarto, etc., formados a partir de las magnitudes γ_i ; en las sumas respecto de α hay tantos términos cuantos sean los invariantes independientes formados mediante los γ_i y del grado correspondiente. En este desarrollo del potencial termodinámico, el coeficiente A debe anularse en el propio punto de transición. Para que dicho punto sea un estado estable (es decir, para que Φ posea en este punto un mínimo cuando $c_i = 0$), deben anularse los términos de tercer orden y los término de cuarto han de ser definidos positivos. Conforme se indicó ya en el párrafo anterior, una línea (en el plano P, T) de cambios de fase de segunda especie puede existir solamente a condición de que se anulen idénticamente los términos de tercer orden en el desarrollo de Φ . Esta condición se puede formular ahora como condición de que sea imposible construir invariantes de tercer orden con las magnitudes c_i que se transforman de acuerdo con la representación irreducible dada del \mathfrak{G}_0 *.

Suponiendo que se cumple esta condición, escribiremos el desarrollo hasta los términos de cuarto orden inclusive en la forma:

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T)\eta^2 + \eta^4 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i). \quad (139.7)$$

Dado que el término de segundo orden no contiene γ_i , estas cantidades vienen determinadas simplemente a partir de la condición de mínimo de los términos de cuarto orden, es decir, del coeficiente de η^4 en (139.7) **. Designando el correspondiente valor mínimo de este coeficiente por $C(P, T)$ (por lo dicho antes, debe ser positivo), volvemos a un desarrollo de Φ de la forma (138.4) y la cantidad η se determina a partir de la condición de mínimo de Φ como función solamente de η de la misma manera que en el párrafo precedente. Los valores así hallados de las cantidades γ_i determinan la simetría de la función

$$\delta Q = \eta \sum_i \gamma_i \phi_i, \quad (139.8)$$

* En términos de teoría de las representaciones, esto significa que el llamado cubo simétrico $[\Gamma]$ de la representación dada Γ no debe contener la representación idéntica.

** Puede ocurrir que se tenga un solo invariante de cuarto orden $(\sum_i c_i^2)^2 = \eta^4$. En este caso el término de cuarto orden no depende de las γ_i y para determinarlas hay que recurrir a términos de orden superior.

es decir, la simetría \mathfrak{G} del cristal que resulta de la transición de segunda especie a partir de un cristal con la simetría \mathfrak{G}_0 .

Las condiciones obtenidas, sin embargo, no son todavía de suyo suficientes para que sea posible la existencia de un cambio de fase de segunda especie. Otra condición esencial más queda de manifiesto si se considera un hecho (del que a propósito hemos prescindido hasta ahora) ligado con las propiedades de la clasificación de las representaciones de los grupos espaciales **. Vimos en el § 136 que estas representaciones se clasifican no solamente atendiendo a una característica discreta (por ejemplo, el número de la representación pequeña), sino también por los valores del parámetro k que recorre una sucesión continua. Por ello, también los coeficientes $A^{(n)}$ del desarrollo (139.3) deben depender no sólo del índice discreto n , sino también de la variable continua k .

Supongamos que el cambio de fase está ligado con la anulación del coeficiente $A^{(n)}(\mathbf{k})$ (como función de P y T) con un determinado índice n y determinado valor $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Para que la transición pueda efectivamente producirse es necesario, sin embargo, que $A^{(n)}$, como función de \mathbf{k} , tenga para $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ (y con ello para todos los vectores de la estrella \mathbf{k}_0) un mínimo, es decir, el desarrollo de $A^{(n)}(\mathbf{k})$ en potencias de $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ en un entorno de \mathbf{k}_0 no debe contener términos lineales. En el caso contrario, algunos coeficientes $A^{(n)}(\mathbf{k})$ deben anularse, sin duda alguna, antes que $A^{(n)}(\mathbf{k}_0)$ y la transición del tipo considerado no puede tener lugar. Se puede llegar a una formulación cómoda de esta condición partiendo de las siguientes consideraciones.

El valor \mathbf{k}_0 determina la simetría de translación de las funciones ϕ_i , y con ello también de la función $\delta\varrho$ (139.8), es decir, determina la periodicidad de la red de la nueva fase. Esta estructura debe ser estable comparada con las estructuras que corresponden a valores de \mathbf{k}_0 próximos a \mathbf{k} . Pero la estructura con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\alpha}$ (donde $\boldsymbol{\alpha}$ es una cantidad pequeña) difiere de la estructura con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ en una «modulación» espacial de la periodicidad de esta última, es decir, en la aparición de heterogeneidades a distancias ($\sim 1/\boldsymbol{\alpha}$) que son grandes comparadas con los períodos de la red (con las dimensiones de las celdas). Una tal heterogeneidad se puede describir macroscópicamente considerando los coeficientes c_i como funciones lentamente variables de las coordenadas (en contraste con las funciones ϕ_i que oscilan a distancias interatómicas). Llegamos así a la condición de que el estado del cristal debe ser estable respecto de una perturbación de su homogeneidad macroscópica.

* En el párrafo anterior consideramos una transición con un cambio dado de simetría. En términos de los conceptos aquí introducidos, cabe decir que, desde un principio, hemos supuesto que las cantidades γ_i poseían valores dados (de forma que la función $\delta\varrho$ tenga la simetría en cuestión). Planteado así el problema, la ausencia del término de tercer orden [en el desarrollo (138.4)] no puede ser condición suficiente que garantice la existencia de una línea de puntos de transición de segunda especie, ya que no excluye la posibilidad de que existan términos de tercer orden en el desarrollo general para ciertos c_i (si la representación irreducible dada no es unidimensional). Así, por ejemplo, si se tienen tres cantidades c_i y el producto $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ es invariante, el desarrollo de Φ contiene un término de tercer orden, mientras que para una determinada simetría de la función $\delta\varrho$ que exija la anulación de uno o dos de los γ_i , este término se reduciría a cero.

** Los resultados y ejemplos que se exponen a continuación en este párrafo se deben a E. M. LIFSHITS, 1941. Para más ejemplos, véase ZhETF, 11, 255, 269 (1941).

Cuando las cantidades c_i no son espacialmente constantes, la densidad del potencial termodinámico del cristal dependerá no sólo de las propias c_i , sino también de sus derivadas respecto de las coordenadas (en primera aproximación, de las derivadas de primer orden). De acuerdo con esto, cerca de un punto de transición hay que desarrollar el potencial Φ (de la unidad de volumen) en serie de potencias tanto de los c_i como de sus gradientes ∇c_i . Para que el potencial termodinámico (de todo el cristal) pueda ser mínimo cuando los c_i se reducen a constantes, es necesario que en este desarrollo los términos de primer orden respecto de los gradientes se anulen idénticamente (en cambio, los términos cuadráticos respecto de las derivadas deben ser esencialmente positivos; esta circunstancia, sin embargo, no impone limitación alguna a los c_i , ya que una tal forma cuadrática existe para los c_i que se transforman según una cualquiera de las representaciones irreducibles).

De los términos lineales respecto de las derivadas, nos pueden interesar tan sólo los términos que son proporcionales simplemente a $\partial c_i / \partial x, \dots$, y los términos que contienen los productos $c_i \partial c_k / \partial x, \dots$. Los términos de orden superior no son esenciales, evidentemente. Lo que debe ser mínimo es el potencial termodinámico de todo el cristal, es decir, la integral $\int \Phi dV$ extendida a todo el volumen. Pero, en la integración, cualquier derivada total contenida en Φ dará una constante, que carece de importancia para determinar el mínimo de la integral. Por ello, se puede prescindir de todos los términos de Φ que son simplemente proporcionales a las derivadas de los c_i . En cambio, de entre los términos que contienen los productos $c_i \partial c_k / \partial x, \dots$, se pueden prescindir de todas las combinaciones simétricas.

$$c_k \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial c_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} c_i c_k, \dots,$$

conservando únicamente las partes antisimétricas

$$c_k \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \frac{\partial c_k}{\partial x}, \dots \quad (139.9)$$

En el desarrollo de Φ pueden figurar tan sólo combinaciones lineales invariantes de las cantidades (139.9). Por consiguiente, la condición de que sea posible un cambio de fase se reduce a la no existencia de tales invariantes.

Las componentes de los gradientes ∇c_i se transforman como los productos de las componentes de un vector por las cantidades c_i . Por lo tanto, las diferencias (139.9) se transformarán como los productos de las componentes de un vector por los productos antisimetrizados de las cantidades c_i . En consecuencia, la condición de que sea imposible formar un escalar lineal a partir de las cantidades (139.9) es equivalente a la condición de que sea imposible formar, a partir de los productos antisimétricos

$$\chi_{ik} = \phi_i \phi'_k - \phi_k \phi'_i \quad (139.10)$$

combinaciones que se transformen como las componentes de un vector (ϕ_i, ϕ'_i son aquí las mismas funciones de base de la representación irreducible dada, pero tomadas en dos puntos diferentes x, y, z y x', y', z' para evitar que se anule idénticamente la diferencia) *. Caracterizando las funciones de base de la representación por los dos índices $k\alpha$ (como en el § 136), escribiremos las diferencias (139.10) en la forma

$$\chi_{k\alpha, k'\beta} = \phi_{k\alpha} \phi'_{k'\beta} - \phi'_{k\alpha} \phi_{k'\beta}, \quad (139.11)$$

donde $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \dots$ son vectores de una misma estrella.

Supongamos que el vector \mathbf{k} ocupa la posición más general y no posee ninguna simetría propia. La estrella de \mathbf{k} contiene, según el número de elementos rotacionales del grupo, n vectores (o $2n$ si el grupo espacial no contiene de suyo la inversión), teniéndose junto con cada \mathbf{k} el vector diferente de él — \mathbf{k} . La correspondiente representación irreducible se realiza por un número igual de funciones $\phi_{\mathbf{k}}$ (una para cada \mathbf{k} , por lo cual prescindimos del subíndice α). Las cantidades

$$\chi_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}} \phi'_{-\mathbf{k}} - \phi'_{\mathbf{k}} \phi_{-\mathbf{k}} \quad (139.12)$$

son invariantes respecto de las translaciones. En cambio, al aplicar los elementos rotacionales estas n (o $2n$) cantidades se transforman entre sí, proporcionando una representación del correspondiente grupo puntual (de la clase cristalográfica) con un número de dimensiones igual al orden del grupo. Pero una tal representación (la llamada *representación regular*) contiene todas las representaciones irreducibles del grupo, entre ellas también aquéllas según las cuales se transforman las componentes de un vector.

Razonamientos análogos prueban la posibilidad de construir un vector a partir de las cantidades $\chi_{k\alpha, -k\beta}$ también en aquellos casos en los que el grupo del vector \mathbf{k} contiene un eje de simetría y planos de simetría que pasen por él.

Estas consideraciones dejan de ser aplicables, sin embargo, si el grupo del vector \mathbf{k} contiene ejes que se cortan entre sí o que cortan a planos de simetría, o si contiene la inversión (de tales grupos diremos que poseen un punto central). En estos casos, la cuestión de si es o no posible construir un vector a partir de las cantidades (139.11) requiere un estudio especial en cada caso concreto. En particular, un tal vector no se puede construir si el grupo de \mathbf{k} contiene la inversión (de modo que \mathbf{k} y — \mathbf{k} son equivalentes) y a cada \mathbf{k} en la estrella corresponde solamente una función $\phi_{\mathbf{k}}$:

* En términos de teoría de las representaciones, cabe decir que el cuadrado antisimétrico $\{\Gamma^2\}$ de la representación dada Γ no debe contener las representaciones irreducibles según las cuales se transforman las componentes de un vector.

no existen entonces $\chi_{kk'}$ tales que sean invariantes respecto de las translaciones, como debe necesariamente ser en cualquier caso para las componentes de un vector.

Así, pues, la condición hallada limita muy fuertemente las variaciones posibles de simetría en un cambio de fase de segunda especie. De toda la infinidad de representaciones irreducibles del grupo G_0 diferentes hay que considerar tan sólo el número, relativamente pequeño, de aquéllas para las que el grupo del vector k posee un punto central.

Esta simetría propia la pueden tener, claro está, únicamente los vectores $k/2\pi$ que ocupan determinadas posiciones excepcionales en la red recíproca; sus componentes son iguales a determinadas fracciones pequeñas ($1/2, 1/3, 1/4$) de los períodos fundamentales de dicha red. Esto significa que el cambio de simetría de translación del cristal (es decir, de su red de Bravais) en un cambio de fase de segunda especie puede consistir sólo en que aumenten un pequeño número de veces algunos períodos fundamentales. Un análisis de esta cuestión prueba que, en la mayor parte de los casos, el posible cambio de la red de Bravais consiste en una duplicación de los períodos. Además, en las redes centradas (rómbica, tetragonal y cúbica) y en la cúbica de caras centradas son posibles cambios consistentes en cuadriplicar algunos períodos, y en la red hexagonal, en la multiplicación de un período por tres. El volumen de una celda elemental puede con esto quedar multiplicado por 2, 4, 8; en una red cúbica de caras centradas existe también el caso de multiplicación por 16 y 32, y en el hexagonal, por 3 y 6 *.

También son posibles, por supuesto, transiciones sin cambio de la red de Bravais (a ellas corresponden las representaciones irreducibles con $k = 0$). En tales casos, el cambio de simetría consiste en una disminución del número de elementos rotacionales, es decir, cambia la clase cristalográfica **.

Enunciamos el siguiente teorema general: un cambio de fase de segunda especie puede existir para toda variación de la estructura ligada con la disminución en un factor dos del número de transformaciones de simetría (dicha variación puede ocurrir o por duplicación de la celda elemental sin que cambie la clase cristalográfica, o por disminución en un factor dos del número de giros y reflexiones, conservándose invariable la celda elemental). La demostración se basa en que si el grupo G_0 posee un subgrupo G de orden mitad, entre las representaciones irreducibles de G_0 existe siempre una representación unidimensional determinada por una función invariante

* Una situación muy particular puede presentarse (conforme indicó I. E. DZIALOSHINSKII) para las transiciones ligadas con un cambio de la estructura magnética. Pueden existir aquí causas físicas por las que el coeficiente en el desarrollo de Φ del invariante formado con las cantidades (139.9) (supuesto que exista) resulta anómalamente pequeño. Esto conduce a que el cambio de fase es posible, pero lleva, no a un estado representado por un vector k_0 (que satisface las condiciones antes impuestas), sino a un estado con un vector $k_0 + \mathbf{x}$, donde la pequeña cantidad \mathbf{x} viene determinada por el balance entre los términos del desarrollo de Φ de primer y segundo orden respecto de las derivadas. La estructura resultante no difiere a pequeña escala (a distancias del orden de las atómicas) de la que corresponde al vector k_0 (es decir, corresponde a una variación de los períodos de la red que los multiplica por un pequeño factor entero). A esta estructura se superpone una «superestructura» constituida por unas «pulsaciones» particulares en la estructura fundamental con período ($\sim 1/x$) mucho mayor que las distancias interatómicas.

** Para casos posibles de este tipo, véase V. L. INDENBOM, *Kristallografiia*, 5, 115 (1960).

respecto de todas las transformaciones del subgrupo \mathcal{G} y que cambia de signo en todas las demás transformaciones del grupo \mathcal{G}_0 . Es claro que, en tal caso, no existen invariantes de orden impar y es absolutamente imposible formar cantidades del tipo (139.11) a partir de una sola función.

Al parecer, es también válido el siguiente teorema: los cambios de fase de segunda especie no pueden producirse para las variaciones de estructura ligadas con la disminución en un factor tres del número de transformaciones de simetría (debido a la existencia de términos de tercer orden en el desarrollo de Φ).

Finalmente, como ilustración de las aplicaciones concretas de la teoría general expuesta, consideremos la aparición de una ordenación en las aleaciones que, en un estado no ordenado, se presentan formando una red cúbica centrada, con los átomos en los vértices y en los centros de las celdas cúbicas (como en la figura 62, b)*. El problema consiste en determinar los tipos posibles de ordenación (esto es, como se dice en cristalográfica, de *superestructura* o *super-red*) que pueden resultar en dicha red como consecuencia de un cambio de fase de segunda especie.

Para una red cúbica centrada, la red recíproca es cúbica de caras centradas. Elijamos una arista de la celda cúbica de la red directa como unidad de longitud. Entonces una arista de la celda cúbica de la red recíproca es igual a $1/2$. En esta red recíproca, los siguientes vectores $\mathbf{k}/2\pi$ poseen grupos de simetría propia con punto central:

| | | | |
|-----|---|-------------------|----------|
| (a) | $(0, 0, 0)$ | \mathbf{O}_h | |
| (b) | $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | \mathbf{O}_h | |
| (c) | $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\bar{\frac{1}{2}}, \bar{\frac{1}{2}}, \bar{\frac{1}{2}})$ | \mathbf{T}_d | (139.13) |
| (d) | $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (0, \bar{\frac{1}{2}}, \bar{\frac{1}{2}}), (\bar{\frac{1}{2}}, 0, \bar{\frac{1}{2}}), (\bar{\frac{1}{2}}, \bar{\frac{1}{2}}, 0),$ | \mathbf{D}_{2h} | |

Las componentes aquí indicadas de los vectores $\mathbf{k}/2\pi$ a lo largo de las aristas de la celda cúbica (ejes x, y, z) están medidas en fracciones de estas aristas (un trazo sobre un número indica un valor negativo); para obtener los vectores \mathbf{k} en las unidades arriba elegidas, hay que multiplicar estos números por $2 \cdot 2\pi = 4\pi$. En (139.13) se dan solamente los vectores no equivalentes, es decir, los vectores de cada estrella \mathbf{k} .

A partir de aquí el análisis se simplifica mucho gracias al hecho de que para resolver la cuestión planteada no es necesario considerar todas las representaciones pequeñas. Ello se debe a que sólo nos interesan aquellas posibles variaciones de simetría que pueden presentarse como consecuencia de la aparición de una superestructura, es decir, de una disposición ordenada de los átomos en los nudos existentes de la red no acompañada de su desplazamiento relativo. En el presente caso, la celda

* Esta red pertenece al grupo espacial \mathbf{O}_h^* ; carece de ejes helicoidales y de planos de deslizamiento.

elemental de la red no ordenada contiene solamente un átomo. Por ello, la aparición de una superestructura puede significar únicamente la aparición de una no equivalencia entre nudos de las distintas celdas. Esto significa que la variación resultante de la función distribución de la densidad $\delta\varrho$ debe ser invariante respecto de todas las transformaciones rotacionales del grupo de \mathbf{k} (sin translación simultánea). Con otras palabras, es únicamente admisible la representación pequeña idéntica. De acuerdo con esto, en las funciones de base (136.2) se puede substituir u_a por la unidad.

Consideremos ahora sucesivamente las estrellas \mathbf{k} dadas en (139.13).

(a) La función con $\mathbf{k} = 0$ posee una invariancia de translación total. Con otras palabras, en este caso la celda elemental no cambia, y dado que cada celda contiene tan sólo un átomo, no puede haber, en absoluto, ningún cambio de simetría.

(b) A este \mathbf{k} corresponde la función $e^{2\pi i(x+y+z)}$. La combinación lineal (de esta función y de las funciones que se obtienen a partir de ella aplicando todos los giros y reflexiones) que posee la simetría O_h del grupo \mathbf{k} , es

$$\phi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \quad (139.14)$$

La simetría de la fase resultante es la simetría de la función densidad $\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho$, $\delta\varrho = \eta\phi^*$. La función ϕ es invariante respecto de todas las transformaciones de la clase O_h y de las translaciones a lo largo de una arista cualquiera de la celda cúbica, pero no lo es con relación a la translación definida por la mitad de la diagonal espacial $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Por consiguiente, la fase ordenada tiene una red de Bravais cúbica simple con dos nudos no equivalentes en la celda elemental, $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, que estarán ocupados por átomos distintos. Las aleaciones que pueden estar completamente ordenadas según este tipo, corresponden a la composición AB (como, por ejemplo, la aleación CuZn citada en el § 137).

(c) Las funciones correspondientes a estos vectores \mathbf{k} que poseen la simetría T_d , son las siguientes:

$$\phi_1 = \cos \pi x \cos \pi y \cos \pi z, \quad \phi_2 = \sin \pi x \sin \pi y \sin \pi z. \quad (139.15)$$

A partir de ellas se pueden formar dos invariantes de cuarto orden: $(\phi_1^2 + \phi_2^2)^2$ y $(\phi_1^4 + \phi_2^4)$. Por lo tanto, el desarrollo de Φ (139.7) tiene la forma

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + C_1\eta^4 + C_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4). \quad (139.16)$$

* Esto no significa, claro está, que la variación $\delta\varrho$ en un cristal real venga dada precisamente por la función (139.14). En la expresión (139.14), sólo su simetría es esencial.

Aquí hay que distinguir dos casos. Supongamos $C_2 < 0$; entonces Φ , como función de γ_1, γ_2 con la condición suplementaria $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 = 1$, tiene un mínimo para $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 0$ *. La función $\delta\varrho = \eta\phi_1$ posee la simetría de la clase O_h con una red de Bravais centrada en las caras cuya celda cúbica tiene un volumen ocho veces mayor que la celda cúbica de la red original. La celda elemental contiene 4 átomos (y la celda cúbica, 16 átomos). Colocando en los nudos equivalentes átomos iguales, se encuentra que esta superestructura corresponde a una aleación ternaria de composición ABC_2 con los átomos en las siguientes posiciones:

$$4A(0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \textcircled{Q}) \quad 4B(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (0, 0, \frac{1}{2} \textcircled{Q}) \\ 8C(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \textcircled{Q}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \textcircled{Q}).$$

(las coordenadas de los átomos se dan aquí en unidades de longitud de las aristas de la nueva celda cúbica, que son de longitud doble de las aristas de la celda original, véase figura 64, a; el símbolo \textcircled{Q} representa la permutación cíclica). Si los átomos B y C son idénticos, se obtiene una red ordenada con la composición AB_3 .

Supongamos ahora $C_2 > 0$. Entonces Φ tiene un mínimo para $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 1/2$, de modo que $\delta\varrho = \eta(\phi_1 + \phi_2)/\sqrt{2}$ [o $\delta\varrho = \eta(\phi_1 - \phi_2)/\sqrt{2}$, lo que conduce al mismo resultado]. Esta función posee la simetría de la clase O_h , con la misma red de Bravais de caras centradas que en el caso anterior, pero con sólo dos sistemas de nudos equivalentes, que pueden ser ocupados por dos especies de átomos A y B :

$$8A(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \textcircled{Q}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \textcircled{Q}) \\ 8B(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \textcircled{Q}), (0, 0, \frac{1}{2} \textcircled{Q})$$

(véase fig. 64, b)**.

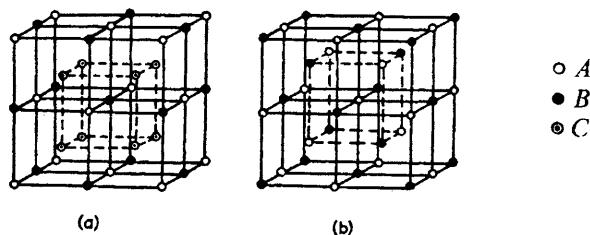


FIG. 64

* O para $\gamma_1 = 0, \gamma_2 = 1$. Pero la función $\delta\varrho = \eta\phi_2$ tiene la misma simetría que la $\eta\phi_1$, difiriendo de ella solamente en un desplazamiento del origen de coordenadas correspondiente a un período de la red.

** Las estructuras de la figura 64, a y b corresponden a los grupos espaciales O_h^3 y O^7_h , respectivamente. La primera de ellas es la estructura de las llamadas aleaciones de Heusler.

(d) A estos vectores \mathbf{k} corresponden las siguientes funciones con la simetría exigida D_{2h} :

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \cos \pi(y-z), & \phi_3 &= \cos \pi(x-y), & \phi_5 &= \cos \pi(x-z), \\ \phi_2 &= \cos \pi(y+z), & \phi_4 &= \cos \pi(x+y) & \phi_6 &= \cos \pi(x+z).\end{aligned}$$

A partir de ellas se pueden formar un invariante de tercer orden y cuatro invariantes de cuarto orden, de modo que el desarrollo (139.6) toma la forma

$$\begin{aligned}\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^3 (\gamma_1\gamma_3\gamma_5 + \gamma_2\gamma_3\gamma_6 + \gamma_1\gamma_4\gamma_6 + \gamma_2\gamma_4\gamma_5) + C_1\eta^4 + \\ + C_2\eta^4 (\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4 + \gamma_4^4 + \gamma_5^4 + \gamma_6^4) + C_3\eta^4 (\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_3^2\gamma_4^2 + \gamma_5^2\gamma_6^2) + \\ + C_4\eta^4 (\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 + \gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6 + \gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6).\end{aligned}$$

Debido a la existencia de términos cúbicos, es imposible en este caso un cambio de fase de segunda especie. Para estudiar la posibilidad de la existencia de puntos aislados de transición continua y sus propiedades (véase el párrafo siguiente), habría que analizar el comportamiento de la función Φ cerca de su mínimo; no nos detendremos a efectuar aquí este estudio.

Hemos visto en este ejemplo cuan severas son las limitaciones que la teoría termodinámica impone a la posibilidad de los cambios de fase de segunda especie; así, en el presente caso sólo pueden producirse acompañados de la formación de superestructuras de tres tipos.

Llamaremos la atención también acerca de la siguiente circunstancia. En el caso (c) (para $C_2 < 0$) el cambio real de la función densidad $\delta\varrho = \eta\phi_1$ corresponde tan sólo a uno de los dos parámetros, γ_1, γ_2 , que figuran en el potencial termodinámico (139.16). Ello pone de manifiesto un rasgo importante de la teoría expuesta: al considerar una variación concreta, cualquiera, de la red en un cambio de fase de segunda especie puede resultar necesario tener también en cuenta otras variaciones «virtualmente posibles».

§ 140. Puntos aislados y críticos de transición continua

Por el hecho de separar fases de simetría distinta, una curva (en el diagrama P, T) de cambios de fase de segunda especie no puede, claro está, terminar simplemente en un cierto punto. Sí puede, en cambio, convertirse en una curva de cambios de fase de primera especie. El punto en que una curva se convierte en la otra puede llamarse *punto crítico de transiciones de segunda especie*; en cierto sentido, este punto es análogo a un punto crítico ordinario.

El carácter de la dependencia de las magnitudes termodinámicas respecto de la

temperatura cerca de un punto crítico se puede estudiar, en principio, siguiendo el mismo método desarrollado en el § 138. Sin embargo, en medida todavía mayor vale para este problema la observación hecha al principio de dicho párrafo acerca del carácter formal de los resultados así obtenidos. Por ello, no nos detendremos a exponer aquí el análisis correspondiente, limitándonos a una breve presentación de los resultados que se obtienen de esta manera.

En el desarrollo (138.4) el punto crítico se determina por la anulación de los dos coeficientes $A(P, T)$ y $C(P, T)$ (en tanto $A = 0$, y $C > 0$, la transición es de segunda especie, de modo que la curva de estas transiciones termina únicamente allí donde C cambia de signo); por lo tanto, para estudiar qué ocurre en su entorno hay que considerar el desarrollo del potencial termodinámico incluidos los términos de sexto orden. Se puede demostrar que la curva de cambios de fase de segunda especie se une de manera suave con la curva de transiciones de primera especie, es decir, la derivada dT/dP a lo largo de la curva no presenta ningún salto; en cambio, la derivada segunda experimenta una discontinuidad finita. En el punto crítico, la capacidad calorífica C_p de la fase menos simétrica tiende a infinito de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la distancia a este punto.

Finalmente, nos queda por examinar el caso en que los términos de tercer orden en el desarrollo del potencial termodinámico no se anulan idénticamente. La condición para que exista un punto de cambio de fase continuo exige en este caso que se anule, junto con el coeficiente $A(P, T)$, también los coeficientes $B_a(P, T)$ en los invariantes de tercer orden del desarrollo (139.6). Es evidente que esto es sólo posible si se tiene un solo invariante de tercer orden; en caso contrario, obtendríamos más de dos ecuaciones para las dos incógnitas P y T *. Cuando existe un solo invariante de tercer orden, las dos ecuaciones $A(P, T) = 0$ y $B(P, T) = 0$ determinan pares correspondientes de valores P, T , es decir, los puntos de cambios de fase continuos son puntos aislados.

En virtud de su carácter de aislados, estos puntos deben encontrarse situados de cierta manera sobre intersecciones de curvas (en el plano P, T) de cambios de fase de primera especie. Teniendo en cuenta que tales puntos aislados de transición continua no han sido todavía observados experimentalmente, no nos detendremos en realizar aquí un estudio detallado, limitándonos solamente a indicar los resultados **.

El tipo más simple se representa en la figura 65, a. La fase I es la que posee la simetría más elevada, y las fases II y III, la más baja; además, las simetrías de las fases II y III son iguales y estas fases difieren solamente en el signo de η . En el punto de transición continua (punto 0 en la figura 65) las tres fases pasan a ser idénticas.

* Parece que ha de ser posible demostrar (aunque no hemos conseguido hacerlo de manera general) un teorema según el cual no puede existir más de un invariante de tercer orden (para las representaciones de los grupos espaciales).

** Véase L. LANDAU, ZhETF, 7, 19 (1937).

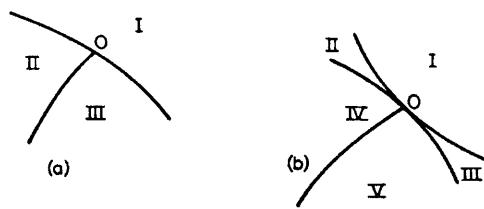


FIG. 65

En casos más complicados, dos (como en la figura 65, b) o más curvas de cambios de fase de primera especie son tangentes en el punto de transición continua. La fase I es la más simétrica, las demás son las menos simétricas, siendo iguales las simetrías de las fases II y III (y de las fases IV y V), difiriendo estas fases tan sólo en el signo de η *.

§ 141. Cambio de fase de segunda especie en una red bidimensional

El estudio de un cambio de fases de segunda especie es de gran interés teórico también en el caso de los sistemas bidimensionales **. Aunque esta cuestión no ha sido todavía investigada del todo, cabe pensar que el carácter general de la singularidad de las magnitudes termodinámicas en un punto de transición se manifiesta ya en el resultado del problema de la transición en un simple modelo especial de red de dos dimensiones; este problema fue resuelto por primera vez por L. ONSAGER en 1944***. El interés por esta cuestión es tanto mayor cuanto que para el caso tridimensional no se ha conseguido todavía resolver ni un solo caso análogo.

El modelo en cuestión representa una red cuadrada plana constituida por N nudos, en cada uno de los cuales se encuentra un «dipolo» cuyo eje es perpendicular al plano de la red. El dipolo puede tener dos orientaciones opuestas, de modo que el número total de configuraciones posibles de dipolos en la red es igual a 2^N . Para fijar las diferentes configuraciones procederemos de la siguiente manera. A cada nudo de la red (con coordenadas enteras k, l) asociemos una variable σ_{kl} que toma dos valores, ± 1 , de acuerdo con las dos posibles orientaciones del dipolo. Si nos limitamos únicamente a tener en cuenta la interacción entre dipolos vecinos, la energía de la configuración se puede escribir en la forma

* Hay razones para suponer que, en el caso de transiciones entre un líquido y un sólido cristalino, incluso los puntos aislados de cambio de fase continuo son imposibles.

** Además de su interés puramente teórico, este problema está íntimamente ligado con la cuestión de cómo se comportan los cristales con una estructura estratificada muy manifiesta y también con la del comportamiento de las películas adsorbentes (cf. § 147).

*** El método primero aplicado por ONSAGER era extraordinariamente complicado. Posteriormente, varios autores simplificaron la resolución del problema. El método que se expone a continuación (que en parte utiliza algunas ideas del método de KAC y WARD, 1952) se debe a N. V. VDOVICHENKO.

$$E(\sigma) = -J \sum_{k,l=1}^L (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \quad (141.1)$$

(L es el número de nudos en una arista de la red, que imaginamos forma un gran cuadrado; $N = L^2$ *). El parámetro J determina la energía de interacción de un par de dipolos vecinos, igual a $-J$ o a $+J$ según sean iguales u opuestas las orientaciones de los dipolos, respectivamente. Supondremos que $J > 0$. Entonces la energía mínima la posee la configuración «completamente polarizada» (ordenada), en la cual todos los dipolos están orientados hacia un mismo lado. Esta configuración se presenta en el cero absoluto, y a medida que aumenta la temperatura el grado de ordenación disminuye anulándose en el punto de transición, en el que las dos orientaciones de cada dipolo pasan a ser equiprobables.

La determinación de las magnitudes termodinámicas exige el cálculo de la suma estadística

$$Z = \sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T} = \sum_{(\sigma)} \exp \left\{ \theta \sum_{k,l} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \right\}, \quad (141.2)$$

extendida a todas las 2^N configuraciones posibles (hemos hecho $\theta = J/T$). Observemos que

$$\exp(\theta\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}) = \cosh \theta + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'} \sinh \theta = \cosh \theta (1 + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'} \tanh \theta),$$

como es fácil comprobar desarrollando ambos miembros de la igualdad en potencias de θ y teniendo en cuenta que todos los $\sigma_{kl}^2 = 1$. Por ello, la expresión (141.2) puede escribirse también en la forma

$$Z = (1 - x^2)^{-N} S, \quad (141.3)$$

donde

$$S = \sum_{(\sigma)} \prod_{k,l=1}^L (1 + x\sigma_{kl}\sigma_{kl+1}) (1 + x\sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \quad (141.4)$$

y se ha introducido la notación $x = \tanh \theta$.

Bajo el signo de suma en (141.4) aparece un polinomio en las variables x y σ_{kl} .

* El número L se supone, claro está, macroscópicamente grande, y en todo lo que sigue se prescinde de los efectos de contorno (debidos a las propiedades específicas de los nudos cerca de los límites de la red).

Dado que cada nudo (k, l) está ligado a cuatro nudos vecinos, cada σ_{kl} puede encontrarse en dicho polinomio elevado a potencias entre cero y cuatro. Después de sumar respecto de todas las $\sigma_{kl} = \pm 1$, los términos que contienen potencias impares de σ_{kl} se anulan, de modo que sólo dan una contribución no nula los términos que contienen los σ_{kl} elevados a las potencias 0, 2 y 4. Dado que $\sigma^0_{kl} = \sigma^2_{kl} = \sigma^4_{kl} = 1$, cada término del polinomio, que contiene todas las variables σ_{kl} elevadas a potencias pares, contribuirá a la suma con un término proporcional al número total de configuraciones 2^N .

A cada término del polinomio se puede hacer corresponder únicamente un conjunto de segmentos (« vínculos ») que unen pares de nudos vecinos de la red. Así, a los gráficos representados en la figura 66 corresponden los términos del polinomio:

$$a) x^2 \sigma_{kl} \sigma_{k+1,l}^2 \sigma_{k+1,l-1},$$

$$b) x^8 \sigma_{kl}^2 \sigma_{k+1,l}^2 \sigma_{k+1,l-1}^4 \sigma_{k,l-1}^2 \sigma_{k,l-2}^2 \sigma_{k-1,l-1}^2 \sigma_{k-1,l-2}^2,$$

$$c) x^{10} \sigma_{kl}^2 \sigma_{k+1,l}^2 \sigma_{k+1,l-1}^2 \sigma_{k,l-1}^2 \sigma_{k,l-2}^2 \sigma_{k-1,l-1}^2 \sigma_{k-1,l-2}^2 \times \\ \times \sigma_{k-2,l-3}^2 \sigma_{k-2,l-2}^2 \sigma_{k-2,l-1}^2.$$

A cada segmento del gráfico se asocia un factor x , y a cada uno de sus extremos, un factor σ_{kl} .

El hecho de que la contribución a la suma estadística es diferente de cero solamente para los términos del polinomio que contienen todas las σ_{kl} elevadas a potencias pares, significa geométricamente que en cada nudo del gráfico deben terminar ó 2 ó 4 vínculos. Con otras palabras, la suma se extiende tan sólo a gráficos cerrados, admitiéndose las intersecciones de éstos consigo mismos en ciertos nudos [como en el nudo $(k, l - 1)$ de la figura 66, b].

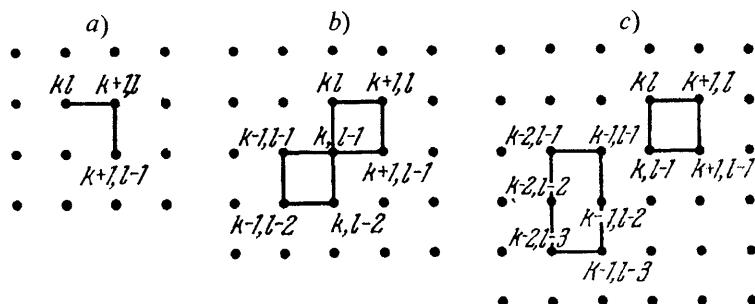


FIG. 66

De esta manera la suma S se puede representar de la siguiente forma:

$$S = 2^N \sum_r x^r g_r, \quad (141.5)$$

donde g_r es el número de gráficos cerrados formados por un número (par) de nudos r ; cada gráfico multiplemente conexo (por ejemplo, el gráfico de la figura 66, c) se considera en este caso como uno solo.

El resto del cálculo se efectúa en dos etapas: 1) la suma respecto de los gráficos de la forma indicada se transforma en una suma respecto de todos los lazos cerrados posibles; 2) la suma así obtenida se calcula por reducción al problema de la «marcha al azar» de un punto por la red.

Consideraremos cada gráfico como conjunto de uno o más lazos cerrados. Para los gráficos que no se cortan a sí mismos esta representación es evidente; así, el gráfico de la figura 66, c, es el conjunto de dos lazos. En cambio, para los gráficos que se cortan a sí mismos, esta descomposición no es única; una y la misma figura puede formarse con un número diferente de lazos según sea la manera cómo se la construye. Esto se ilustra en la figura 67 que muestra tres maneras de representar el gráfico de la figura 66, b en forma de uno o de dos lazos que no se cortan o en forma de un lazo que se corta a sí mismo. También en gráficos más complicados se puede representar de tres maneras cada intersección procediendo de manera análoga.

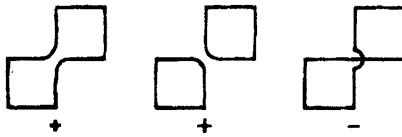


FIG. 67

Es fácil ver que es posible extender la suma (141.5) a todos los conjuntos posibles de lazos si al contar los números de gráficos g_r se toma cada uno de ellos con el signo $(-1)^n$, donde n es el número total de intersecciones en los lazos del conjunto dado. En efecto, de esta manera desaparecen automáticamente de la suma todos los términos de más. Así, los tres gráficos de la figura 67 intervienen, respectivamente, con los signos +, +, -, de modo que dos de ellos se reducen entre sí y queda, como debía ser, una sola contribución a la suma. En la nueva suma figurarán también gráficos con «vínculos repetidos», de los cuales el ejemplo más simple se representa en la figura 68, a. Estos gráficos pertenecen al número de los no admisibles (en algunos nudos convergen un número impar de vínculos, tres), pero, como debía ser, desaparecen de hecho de la suma: al construir los lazos correspondientes a este gráfico, cada vínculo común puede representarse de dos maneras — sin intersección

(como en la fig. 66, b) o con una intersección (fig. 66, c), figurando en la suma con signos opuestos los conjuntos de lazos que así se obtienen, con lo que se reducen entre sí. Además, cabe librarse de la necesidad de tener en cuenta de manera explícita el número de intersecciones si nos valemos de un conocido hecho geométrico: el ángulo total de giro de una tangente al recorrer un lazo cerrado plano es igual a $2\pi(l+1)$, donde l es un número entero (positivo o negativo) cuya paridad coincide con la paridad del número v de intersecciones del lazo consigo mismo. Por lo tanto, si a cada nudo en un lazo (con ángulo de giro en él $\phi = 0, \pm \pi/2$) se asocia el factor $e^{i\phi/2}$, después de recorrer todo el lazo el producto de estos factores dará $(-1)^{v+1}$. En consecuencia, para el conjunto de un cierto número (s) de lazos obtendremos como resultado el factor $(-1)^{n+s}$, donde $n = \sum v$.

De esta manera es posible no tener en cuenta el número de intersecciones si cada nudo en un lazo se toma con un peso $e^{i\phi/2}$ y para todo el gráfico (conjunto de lazos) se introduce, además, el factor $(-1)^s$ [para compensar el mismo factor en $(-1)^{n+s}$].

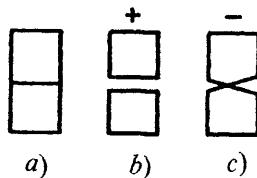


FIG. 68

Designemos por f_r la suma extendida a todos los lazos aislados de longitud r (es decir, formados por r vínculos), figurando cada lazo con un factor $e^{i\phi/2}$ en cada nudo del mismo. Entonces la suma extendida a todos los pares de lazos con un número total de vínculos r será igual a

$$\frac{1}{2!} \sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1} f_{r_2}$$

(el factor $1/2!$ tiene en cuenta que en la permutación de los índices r_1, r_2 se obtiene un mismo par de lazos), y análogamente para tres o más lazos. La suma S toma así la forma

$$S = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{1}{s!} \sum_{r_1, r_2, \dots = 1}^{\infty} x^{r_1 + \dots + r_s} f_{r_1} \dots f_{r_s}.$$

Dado que en S intervienen conjuntos de lazos con una longitud total cualquiera $r_1 + r_2 + \dots$, en la suma interior los números r_1, r_2, \dots recorren, independientemente,

todos los valores de 1 a ∞^* . Por ello

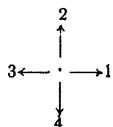
$$\sum_{r_1, \dots, r_s} x^{r_1 + \dots + r_s} f_{r_1} \dots f_{r_s} = \left(\sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right)^s$$

y S se lleva a la forma

$$S = \exp \left(- \sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right). \quad (141.6)$$

Termina con esto la primera etapa del cálculo.

Para lo que sigue conviene asociar a cada nudo de la red las cuatro posibles direcciones que parten de él, numerándolas con los índices especiales $v = 1, 2, 3, 4$, de acuerdo, por ejemplo, con la norma



Introduzcamos la magnitud auxiliar $W_r(k, l, v)$, que es la suma extendida a todos los caminos posibles, con un r dado, que parten de un cierto nudo k_0, l_0, v_0 para ir a parar al nudo k, l, v (cada vínculo interviene, como siempre, con un factor $e^{i\phi/2}$, donde ϕ es el cambio de dirección al pasar al vínculo siguiente); el último paso que conduce al nudo k, l, v , no debe partir del lado al que se dirige la flecha v **. Con esta definición, $W_r(k_0, l_0, v_0)$ es la suma extendida a todos los lazos que parten del punto k_0, l_0 en la dirección v_0 y que vuelven a este mismo punto. Es evidente que

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0, l_0, v_0} W_r(k_0, l_0, v_0). \quad (141.7)$$

En efecto, a la derecha y a la izquierda aparece una suma extendida a todos los lazos aislados, pero en ΣW_r , cada lazo aparece $2r$ veces, ya que puede recorrerse en dos sentidos opuestos y tener como punto de partida a cada uno de sus r nudos.

De la definición de $W_r(k, l, v)$ resultan las siguientes relaciones de recurrencia:

* Los lazos con un número de nudos mayor que N no aportarán, de todas maneras, contribución ninguna a la suma, ya que necesariamente contienen vínculos repetidos.

** De hecho, $W_r(k, l, v)$ depende, claro está, tan sólo de las diferencias $k - k_0, l - l_0$.

$$\begin{aligned}
 W_{r+1}(k, l, 1) &= W_r(k-1, l, 1) + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l-1, 2) + \\
 &\quad + 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l+1, 4), \\
 W_{r+1}(k, l, 2) &= e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1, l, 1) + W_r(k, l-1, 2) + \\
 &\quad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1, l, 3) + 0, \\
 W_{r+1}(k, l, 3) &= 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l-1, 2) + W_r(k+1, l, 3) + \\
 &\quad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l+1, 4), \\
 W_{r+1}(k, l, 4) &= e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1, l, 1) + 0 + \\
 &\quad + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1, l, 3) + W_r(k, l+1, 4).
 \end{aligned} \tag{141.8}$$

La manera de formarlas es evidente; así, al punto $k, l, 1$ se puede ir a parar dando el último $r+1$ -ésimo paso desde la izquierda, hacia abajo o hacia arriba, pero no desde la derecha; los coeficientes de W_r resultan de los factores $e^{i\phi/2}$.

Designemos por Λ la matriz de los coeficientes del sistema de ecuaciones (141.8) (con todos los k, l) escritas en la forma

$$W_{r+1}(k, l, v) = \sum_{k' l' v'} \Lambda(klv | k'l'v') W_r(k', l', v').$$

La manera de establecer estas ecuaciones permite asociar con esta matriz la imagen intuitiva de un punto que, paso tras paso, «vaga» por la red con una «probabilidad de transición» de un nudo a otro igual al correspondiente elemento de matriz Λ ; de hecho, sus elementos son diferentes de cero tan sólo para una variación de k o de l igual a 0 o a ± 1 , es decir, en cada paso el punto recorre solamente un vínculo. Es evidente que la «probabilidad de transición» para una longitud r vendrá determinada por la matriz Λ^r . En particular, las componentes diagonales de esta matriz darán la «probabilidad» de que el punto vuelva al nudo de partida después de haber recorrido un lazo de longitud r , es decir, coincide con $W_r(k_0, l_0, v_0)$. Por lo tanto,

$$\text{Tr } \Lambda^r = \sum_{k_0 l_0 v_0} W_r(k_0, l_0, v_0).$$

Comparando con (141.7), encontramos:

$$f_r = \frac{1}{2r} \text{Tr} \Lambda^r = \frac{1}{2r} \sum_i \lambda_i^r,$$

donde λ_i son los valores propios de la matriz Λ . Substituyendo esta expresión en (141.6) y cambiando el orden de sumación respecto de i y respecto de r , obtendremos:

$$\begin{aligned} S &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r} x^r \lambda_i^r \right\} = \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_i \ln(1 - x \lambda_i) \right\} = \prod_i \sqrt{1 - x \lambda_i}. \end{aligned} \quad (141.9)$$

Es fácil reducir la matriz Λ a la forma diagonal respecto de los índices k, l pasando a otra representación mediante la transformación de Fourier:

$$W_r(p, q, v) = \sum_{k, l=0}^L e^{-\frac{2\pi i}{L}(pk + ql)} W_r(k, l, v). \quad (141.10)$$

Después de pasar a componentes de Fourier los dos miembros de las ecuaciones (141.8), cada una de ellas contendrá tan sólo los $W_r(p, q, v)$ con iguales índices p, q , es decir, la matriz Λ es diagonal respecto de p, q . Para p, q dados, sus elementos son iguales a

$$\Lambda(pqv | pqv') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^q \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^p & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^p & \alpha^{-1}\varepsilon^q \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^p & \varepsilon^q \end{pmatrix},$$

donde $\alpha = e^{i\pi/4}$, $\varepsilon = e^{2\pi i/L}$.

Para valores dados p, q , un simple cálculo del determinante da:

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^4 (1 - x \lambda_i) &= \text{Det}(\delta_{vv'} - x \Lambda_{vv'}) = \\ &= (1 + x^2)^2 - 2x(1 - x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right). \end{aligned}$$

De aquí se sigue, de acuerdo con (141.3) y (141.9), la expresión final de la suma estadística:

$$Z = 2^N (1-x^2)^{-N} \prod_{p,q=0}^L \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \times \right. \\ \left. \times \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right]^{1/2}. \quad (141.11)$$

El potencial termodinámico es *:

$$\Phi = -T \ln Z = -NT \ln 2 + NT \ln (1-x^2) - \\ - \frac{1}{2} T \sum_{p,q=0}^L \ln \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right]$$

o bien pasando de la suma a la integración,

$$\Phi = -NT \ln 2 + NT \ln (1-x^2) - \\ - \frac{NT}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)(\cos \omega_1 + \cos \omega_2)] d\omega_1 d\omega_2 \quad (141.12)$$

[recordemos que $x = \tgh(J/T)$].

Pasemos al análisis de esta expresión. La función $\Phi(T)$ tiene un punto singular para aquel valor de x para el cual puede anularse el argumento del logaritmo bajo el signo integral. Como función de ω_1, ω_2 este argumento es mínimo cuando $\cos \omega_1 = \cos \omega_2 = 1$, caso éste en que es igual a

$$(1+x^2)^2 - 4x(1+x^2) = (x^2 + 2x - 1)^2.$$

Esta expresión tiene un mínimo, en el que se reduce a cero, tan sólo para un valor (positivo) $x = x_c = \sqrt{2} - 1$; la correspondiente temperatura $T_c(\tgh J/T_c = x_c)$ es también un punto de cambio de fase.

El desarrollo de $\Phi(T)$ en potencias de $t = T - T_c$ en un entorno del punto de transición contiene, junto con una parte regular, un término singular. Nos interesa aquí solamente este último (la parte regular la substituimos simplemente por su valor para $t = 0$). Para averiguar cuál es su forma, desarrollemos el argumento del logaritmo en (141.12) cerca de su mínimo en potencias de ω_1, ω_2 y de t , con lo que la integral toma la forma

* En el modelo considerado, la temperatura influye solamente en la ordenación de la orientación de los dipolos, pero no sobre las distancias entre ellos (el «coeficiente de dilatación térmica» de la red es igual a cero). En tal caso lo mismo da hablar de energía libre o de potencial termodinámico.

$$\int_0^{2\pi} \int \ln [c_1 t^2 + c_2 (\omega_1^2 + \omega_2^2)] d\omega_1 d\omega_2,$$

donde c_1, c_2 son constantes. Efectuando la integración, se encuentra en definitiva que cerca del punto de transición el potencial termodinámico tiene la forma

$$\Phi \cong a - \frac{1}{2} b (T - T_c)^2 \ln |T - T_c|, \quad (141.13)$$

donde a, b son asimismo constantes (con $b > 0$). El propio potencial es continuo en el punto de transición, pero la capacidad calorífica tiende a infinito según la ley

$$C \cong b \ln |T - T_c|, \quad (141.14)$$

que es simétrica a uno y otro lado del punto de transición.

En una estructura bidimensional real cabe esperar singularidades en las magnitudes termodinámicas de este mismo tipo, siendo los coeficientes a, b y la temperatura de transición T_c funciones de la «presión». En este caso, también la compresibilidad y el coeficiente de dilatación térmica de la red poseerán una singularidad de la forma (141.14).

El papel del grado de ordenación de la red η lo representa en este modelo el momento dipolar medio de un nudo («polarización espontánea» de la red), diferente de cero por debajo del punto de transición e igual a cero por encima del mismo. También puede determinarse la dependencia de esta magnitud respecto la temperatura *. Sin detenernos en esto, indicaremos solamente el resultado final para la ley de tendencia a cero del grado de ordenación al acercarnos al punto de transición:

$$\eta = \text{const} (T_c - T)^{1/8}. \quad (141.15)$$

* También este problema fue resuelto por primera vez por L. ONSAGER (1947). Un método de resolución sumamente simple se encuentra en un artículo de N. V. VDOVICHENKO, G. V. RIAZANOV, ZhETF, **48**, 526 (1965).

CAPÍTULO 15

SUPERFICIES

§ 142. Tensión superficial

En todo lo que precede hemos dejado a un lado los efectos debidos a la existencia de superficies de separación entre los diferentes cuerpos *. Dado que al aumentar las dimensiones de un cuerpo (su número de partículas) los efectos de superficie crecen mucho más lentamente que los de volumen, está completamente justificado prescindir de ellos en un estudio de las propiedades volumétricas de los cuerpos. Sin embargo, existe toda una serie de fenómenos que están ligados precisamente con las propiedades de las superficies de separación.

Las propiedades termodinámicas de una superficie de separación quedan completamente caracterizadas por una magnitud (función del estado de los cuerpos) que se define de la siguiente manera. Designemos por ς el área de la superficie de separación y consideremos un proceso reversible en el que esta área varía en una cantidad infinitamente pequeña $d\varsigma$. El trabajo gastado en este proceso es proporcional, evidentemente, a $d\varsigma$, es decir, puede escribirse en la forma

$$dR = \alpha d\varsigma \quad (142.1)$$

La magnitud α así definida constituye precisamente una característica fundamental de la superficie de separación; se llama *coeficiente de tensión superficial*.

La fórmula (142.1) corresponde exactamente a la fórmula $dR = -P dV$ para el trabajo en una variación reversible del volumen del cuerpo. Cabe decir que α representa para la superficie exactamente el mismo papel que la presión para el volumen. En particular, es fácil demostrar que sobre la unidad de longitud del contorno que limita una porción de la superficie de separación, actúa una fuerza igual a α en valor absoluto, tangente a la superficie y dirigida en el sentido de la normal interior al contorno.

* En realidad, claro está, las fases en contacto se encuentran separadas por una delgada capa de transición; dado que su estructura no nos interesa, podemos considerarla como una superficie geométrica.

Se ha supuesto aquí que α es una cantidad positiva. Que ésta debe ser, en efecto, siempre positiva lo prueban de manera inmediata las siguientes consideraciones. Si fuese $\alpha < 0$, sobre el contorno que limita a la superficie actuarían fuerzas dirigidas según las normales exteriores al mismo, es decir, fuerzas que tenderían a «estirar» la superficie en todas direcciones; con otras palabras, la superficie de separación de las dos fases tendería a crecer sin límites, es decir, no existirían las fases, ya que se mezclarían entre sí. Por el contrario, para $\alpha > 0$ la superficie de separación tiende a tomar el menor valor posible (para un volumen dado de ambas fases). Por ello, por ejemplo, si una fase isótropa se introduce en otra, dicha fase toma la forma de una esfera (con esto, claro está, prescindimos de la acción de un campo exterior, como el gravitatorio).

Pasemos a un estudio más detenido de la tensión superficial en la superficie de separación de dos fases isótropas — de un líquido y un vapor — de una misma substancia pura. Si se trata de la superficie de separación de dos fases que se encuentran en equilibrio mutuo, hay que recordar que sus presiones y sus temperaturas están ligadas por una determinada dependencia funcional — por la ecuación de la curva de equilibrio de las fases. En estas condiciones, α es esencialmente función, no de dos variables independientes, sino tan sólo de una.

En un punto crítico las fases líquida y gaseosa pasan a ser idénticas. La superficie de separación entre ellas deja de existir y α debe anularse. No está claro todavía cuál es la ley a que se ajusta esa tendencia a cero.

A la tensión superficial entre un líquido y su vapor se puede aplicar cualitativamente la ley de estados correspondientes (§ 85). En virtud de esta ley, cabe esperar que la razón sin dimensiones de α a una magnitud formada a partir de la temperatura y de la presión críticas con dimensión erg/cm² será una función universal de la temperatura* reducida T/T_k :

$$\frac{\alpha}{(T_k P_k^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_k}\right). \quad (142.2)$$

Sin tener en cuenta los efectos de superficie, la diferencial de la energía de un sistema constituido por dos fases (de una misma substancia) para un volumen dado V de todo el sistema tiene la forma $dE = T dS + \mu dN$ (en el equilibrio, las temperaturas T y los potenciales químicos μ de las dos fases son iguales, lo que ofrece la posibilidad de escribir sin más esta identidad para todo el sistema). Pero si se tiene en cuenta la existencia de efectos de superficie, al segundo miembro de esta igualdad hay que añadir aun, evidentemente, la expresión (142.1)

$$dE = T dS + \mu dN + \alpha ds. \quad (142.3)$$

* A temperaturas muy por debajo de la crítica, esta razón es aproximadamente igual a 4.

Sin embargo, como magnitud termodinámica fundamental, conviene elegir no la energía, sino el potencial Ω , magnitud ésta que es el potencial termodinámico respecto de las variables independientes T y μ (y del volumen V). Que esta magnitud sea la que conviene en el presente caso se debe a que T y μ son magnitudes que tienen el mismo valor en ambas fases (mientras que las presiones no coinciden ya, en general, cuando se tienen en cuenta los efectos de superficie, véase § 144). Para la diferencial de Ω (de nuevo para $V = \text{const}$) tenemos:

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + \alpha d\varsigma. \quad (142.4)$$

Las magnitudes termodinámicas del sistema considerado (tales como E , Ω , S , etcétera) se pueden representar como suma de dos partes, una «volumétrica» y la otra «superficial». Esta descomposición, sin embargo, no es única, ya que los números de partículas en cada una de las fases están determinados salvo el número de partículas que se encuentran en la capa de transición entre fases; lo mismo vale para los volúmenes de éstas. Pero, al mismo tiempo, esta indeterminación es precisamente del mismo orden de magnitud que los efectos de superficie que nos interesan. Convertiremos esta descomposición en unívoca imponiéndole la siguiente condición, del todo natural: los volúmenes V_1 y V_2 de ambas fases se determinan de manera que, junto con la igualdad $V_1 + V_2 = V$ (donde V es el volumen total del sistema), se cumpla también la igualdad

$$n_1V_1 + n_2V_2 = N$$

donde N es el número total de partículas del sistema, mientras que $n_1 = n_1(\mu, T)$ y $n_2 = n_2(\mu, T)$ son las densidades volumétricas de los números de partículas en cada una de las fases (consideradas como no limitadas).

Estas dos igualdades fijan la elección de los volúmenes V_1 , V_2 (y de los números de partículas $N_1 = n_1V_1$, $N_2 = n_2V_2$), y con ello también los valores de las partes volumétricas de todas las demás magnitudes termodinámicas. Designaremos estas partes mediante el subíndice 0, y las superficies se caracterizarán por el subíndice s ; para el número de partículas tenemos, de acuerdo con la definición adoptada, $N_s = 0$.

De (142.4) se deduce para T y μ constantes (y, por consiguiente, para α también constante) $d\Omega = \alpha d\varsigma$; por ello, es claro que $\Omega_s = \alpha\varsigma$. De esta manera,

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha\varsigma \quad (142.5)$$

Dado que la entropía $S = -(\partial\Omega/\partial T)_{\mu,s}$, su parte superficial es *

$$S_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial T} = -s \frac{d\alpha}{dT}. \quad (142.6)$$

Determinemos ahora la energía libre superficial; dado que $F = \Omega + N\mu$ y $N_s = 0$, se tendrá

$$F_s = \alpha s. \quad (142.7)$$

En cuanto a la energía superficial, es

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT} \right) s. \quad (142.8)$$

La cantidad de calor absorbida en una variación isotérmica reversible del área de la superficie desde s_1 a s_2 , es igual a

$$Q = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T \frac{d\alpha}{dT} (s_2 - s_1). \quad (142.9)$$

La suma del calor Q y del trabajo $R = \alpha(s_2 - s_1)$ en este mismo proceso es igual, como debía ser, a la variación de la energía $E_{s2} - E_{s1}$.

* El coeficiente α es función de una sola variable independiente; para una tal función, los conceptos de derivadas parciales respecto de μ y de T carecen por sí mismas de sentido. Sin embargo, al haber postulado que

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu} \right)_T = 0,$$

hemos admitido formalmente que $(\partial\alpha/\partial\mu)_T = 0$; en estas condiciones, se tiene, evidentemente,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T} \right)_\mu$$

relación que es la utilizada en (142.6).

PROBLEMA

Hallar la ley límite de la dependencia de la tensión superficial del helio líquido respecto de la temperatura a temperaturas bajas (K. ATKINS, 1953).

Solución. Calculemos la parte superficial de la energía libre $F_s = \alpha\beta$ mediante la fórmula (61.1), en la que las frecuencias ω_a se refieren ahora a las vibraciones de la superficie del líquido. En el caso bidimensional, se pasa de una suma a una integral introduciendo el factor $\pi(2\pi k dk)/(2\pi)^2$. Después de integrar por partes, se encuentra:

$$F_s = \alpha_0 + \frac{T}{2\pi} \int \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) k dk = \alpha_0 - \frac{\hbar}{4\pi} \int \frac{k^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

(α_0 es la tensión superficial para $T = 0$). Para temperaturas suficientemente bajas, sólo cuentan las vibraciones de bajas frecuencias, es decir, con números de onda pequeños (grandes longitudes de onda). Tales vibraciones representan ondas capilares hidrodinámicas, para las que

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{\rho} k^3 \approx \frac{\alpha_0}{\rho} k^3$$

(ρ es la densidad del líquido *). Por consiguiente,

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\hbar}{4\pi} \left(\frac{\rho}{\alpha_0} \right)^{2/3} \int_0^\infty \frac{\omega^{4/3} d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

(la rápida convergencia de la integral permite substituir el límite superior por infinito). El cálculo de la integral (véase la nota de la pág. 188) conduce al resultado

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{(T)^{7/3}}{4\pi\hbar^{4/3}} \left(\frac{\rho}{\alpha} \right)^{2/3} \Gamma(7/3)\zeta(7/3) = \alpha_0 - 0.13 \frac{(T)^{7/3}}{\hbar^{4/3}} \left(\frac{\rho}{\alpha} \right)^{2/3}$$

* Véase *Mecánica de los medios continuos*, § 61. El razonamiento expuesto se refiere solamente al He^4 líquido y a temperaturas tan bajas que toda la masa del líquido se puede considerar superfluida. En un líquido de Fermi (He^4 líquido) las ondas capilares de ese tipo no existen debido al crecimiento sin límites de la viscosidad para $T \rightarrow 0$.

§ 143. Tensión superficial de los cristales

La tensión superficial de un cuerpo anisótropo — de un cristal * — es distinta para sus distintas caras; cabe decir que es función de la orientación de la cara (es decir, de sus índices de Miller). Esta función tiene un carácter bastante singular. De una parte, la diferencia entre los valores de α para dos planos cristalinos con orientaciones tan próximas cuanto se quiera es asimismo tan pequeña cuanto se quiera, es decir, la tensión superficial puede representarse en forma de función continua de la orientación de la cara. Por otra parte, sin embargo, se puede demostrar que esta función no tiene derivada determinada en ningún punto. Así, por ejemplo, si consideramos una familia de planos cristalinos que se cortan a lo largo de una recta (sea ϕ el ángulo de rotación, con eje en esta recta, que determina la orientación de uno de ellos) encontraremos que la función $\alpha = \alpha(\phi)$ tiene, para cada valor de ϕ , dos derivadas diferentes, una en el sentido de los argumentos crecientes y otra en el de los decrecientes **.

Supongamos que se conoce la tensión superficial como función de la orientación de las caras. Se plantea la cuestión de cómo, con ayuda de esta fórmula, se puede determinar la forma de equilibrio del cristal; subrayaremos que la forma que se observa en condiciones ordinarias viene determinada por las condiciones de crecimiento del cristal y en modo alguno corresponde a una forma de equilibrio. Ésta se determina por la condición de que la energía potencial Ω sea mínima (para valores dados de T , μ y del volumen V del cristal) o, lo que es lo mismo, por la condición de mínimo de su parte superficial. Esta última es igual a

$$\Omega_s = \oint \alpha \, d\varsigma$$

donde la integral se extiende a toda la superficie del cristal (para un cuerpo isótropo es $\alpha = \text{const}$, $\Omega_s = \alpha \varsigma$ y la forma de equilibrio viene simplemente determinada por la condición de que sea mínima la superficie total ς , es decir, dicha forma es una esfera).

Sea $z = z(x, y)$ la ecuación de la superficie del cristal e introduzcamos los símbolos

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

* Nos referimos a la tensión superficial en la frontera del cristal con un gas o un líquido.

** Para más detalles véase L. LANDAU, *O ravnovesnoi forme kristallov, Sbornik v chest' 70-letiya A. F. Ioffe (Sobre la forma de equilibrio de los cristales, Colección de artículos en honor del 70 aniversario de A. F. IOFFE, 1950).*

para las derivadas que determinan la orientación de la superficie en cada uno de sus puntos; α se puede expresar en función de éstas, $\alpha = \alpha(p, q)$. La forma de equilibrio se determina por la condición

$$\int \alpha(p, q) \sqrt{1+p^2+q^2} \cdot dx dy = \min \quad (143.1)$$

con la condición suplementaria

$$\int z dx dy = \text{const} \quad (143.2)$$

(constancia del volumen). Este problema de variaciones conduce a la ecuación diferencial

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda \quad (143.3)$$

en la que se ha introducido la notación

$$f(p, q) = \alpha(p, q) \sqrt{1+p^2+q^2} \quad (143.4)$$

y λ es una constante.

Por otra parte, tenemos, por definición, $dz = p dx + q dy$; introduciendo la función auxiliar

$$\zeta = px + qy - z, \quad (143.5)$$

resulta para ella $d\zeta = x dp + y dq$, o bien

$$x = \frac{\partial \zeta}{\partial p}, \quad y = \frac{\partial \zeta}{\partial q}, \quad (143.6)$$

donde ζ se considera aquí como función de p y q . Escribiendo las derivadas respecto

de x y y en (143.3) en forma de jacobiano, multiplicando ambos miembros de la igualdad por $\partial(x, y)/\partial(p, q)$ y teniendo en cuenta (143.6), obtendremos la ecuación

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)} + \frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)} = 2\lambda \frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)}.$$

Esta ecuación posee la integral

$$f = \lambda \zeta = \lambda(px + qy - z),$$

o bien

$$z = \frac{1}{\lambda} \left(p \frac{\partial f}{\partial p} + q \frac{\partial f}{\partial q} - f \right). \quad (143.7)$$

Pero ésta no es sino la ecuación de la superficie envolvente de la familia de planos

$$px + qy - z = \frac{1}{\lambda} \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \quad (143.8)$$

(donde p, q representan el papel de parámetros).

El resultado obtenido se puede traducir en la siguiente construcción geométrica. Sobre cada semirrecta que parte del origen de coordenadas y a partir de éste tomemos un segmento cuya longitud sea proporcional a $\alpha(p, q)$, donde p, q determinan la dirección de aquélla *. Por los extremos de los segmentos tracemos planos perpendiculares a los mismos; la envolvente de estos planos da precisamente la forma de equilibrio del cristal (G. V. WULF).

Se puede demostrar (véase el artículo citado en la página 561) que el carácter singular de la función α indicado al principio del párrafo puede conducir a que la forma de equilibrio del cristal, determinada siguiendo esta regla, contenga una serie de partes planas que corresponden a planos cristalinos con valores pequeños de los índices de Miller. El tamaño de las partes planas disminuye rápidamente al aumentar dichos índices. Esto debe conducir prácticamente a que la forma de equilibrio esté constituida por un pequeño número de partes planas que, sin embargo, no se cortan formando ángulo, sino que están unidas por superficies curvadas.

* Los tres cosenos directores de la semirrecta son proporcionales a $p, q, -1$, respectivamente.

§ 144. Presión superficial

La condición de igualdad de las presiones de dos fases en contacto se estableció (§ 12) basándola en la igualdad de las fuerzas que actúan sobre la superficie de separación tanto desde el lado de una de las fases como del de la otra. Al hacerlo, al igual que siempre hasta aquí, prescindimos de los efectos de superficie. Pero es claro que si la superficie de separación no es plana, al desplazarla cambia, en general, su área y, por ello, también la energía superficial. Con otras palabras, la existencia de una superficie de separación entre fases curvada conduce a que aparezcan fuerzas adicionales y, como resultado, las presiones de las dos fases no serán ya las mismas; su diferencia se llama *presión superficial*.

De esta manera, las condiciones de equilibrio exigirán ahora que sean constantes en todo el sistema tan solo la temperatura y el potencial químico. Para valores dados de estas magnitudes y también del volumen total del sistema, debe ser mínimo (respecto de un desplazamiento de la superficie de separación) el potencial termodinámico Ω .

Consideremos dos fases isótropas, (dos líquidos o un líquido y vapor). Ya que solamente nos interesan los aspectos termodinámicos de la cuestión, supondremos que una de las fases (la fase 1) es una esfera sumergida en la otra fase *. Entonces las presiones serán constantes en cada una de las fases y el potencial termodinámico total Ω del sistema vendrá dado por la fórmula

$$\Omega = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \alpha s \quad (144.1)$$

donde los dos primeros términos constituyen la parte volumétrica del potencial y los índices 1 y 2 se refieren a las dos fases.

Las presiones de dos fases que se encuentran en equilibrio entre sí satisfacen las ecuaciones $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$, donde μ es el valor común de los potenciales químicos de una y de otra. Por consiguiente, para μ y T constantes hay que considerar constante también P_1 , P_2 (y asimismo el coeficiente de tensión superficial α). Teniendo en cuenta que la suma $V_1 + V_2$ es constante, encontramos la condición de mínimo de Ω en la forma

$$d\Omega = -dV_1(P_1 - P_2) + \alpha ds = 0,$$

Finalmente, substituyendo aquí $V_1 = 4\pi r^3/3$, $s = 4\pi r^2$ (donde r es el radio de la esfera) se obtendrá la fórmula buscada:

* El caso general de una forma arbitraria de la superficie de separación, puede verse en *Mecánica de los medios continuos*, § 60.

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (144.2)$$

En el caso de una superficie de separación plana ($r \rightarrow \infty$) las dos presiones coinciden, como era de esperar.

La fórmula (144.2) determina solamente la diferencia de presiones de las dos fases; calcularemos ahora cada una de ellas por separado.

Las presiones P_1 y P_2 satisfacen la ecuación $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$. Por otro lado, la presión común de ambas fases cuando la superficie de separación entre ellas es plana (designémosla por P_0) viene determinada, para la misma temperatura, por la relación $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$. Restando miembro a miembro la segunda igualdad de la primera, se tiene:

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \quad (144.3)$$

Suponiendo que las diferencias

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

son relativamente pequeñas y desarrollando respecto de ellas los dos miembros de la igualdad (144.3), se encuentra:

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2 \quad (144.4)$$

donde v_1 , v_2 son los volúmenes moleculares [véase (24.12)]. Añadiendo a esta fórmula la (144.2) escrita en la forma $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$, encontramos las incógnitas δP_1 y δP_2 en la forma

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_1}{v_2 - v_1}. \quad (144.5)$$

Para una gota de líquido en vapor tenemos $v_1 \ll v_2$; considerando éste como un gas perfecto, se tiene $v_2 = T/P_2 \cong T/P_0$ y en definitiva encontramos

$$\delta P_l = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_g = \frac{2v_1\alpha}{rT} P_0 \quad (144.6)$$

(para mayor claridad escribimos los índices l y g en vez de 1 y 2). Vemos así que la presión de vapor sobre una gota es mayor que la presión de vapor saturado sobre la superficie plana del líquido, aumentando al disminuir el radio de la gota.

Para dimensiones suficientemente pequeñas de la gota, cuando $\delta P_g/P_0$ ya no es pequeño, las fórmulas (144.6) dejan de ser aplicables, ya que en virtud de la fuerte dependencia del volumen del vapor respecto de la presión es inadmisible el desarrollo efectuado al pasar de (144.3) a (144.4). Para un líquido, y debido a que su compresibilidad es pequeña, la influencia del cambio de presión es insignificante y el primer miembro de la ecuación (144.3) se puede substituir, como antes, por $v_l \delta P_l$. En el segundo miembro, en cambio, substituiremos el potencial químico del vapor por la expresión $\mu = T \ln P_g + \chi(T)$, con lo que:

$$\delta P_l = P_l - P_0 = \frac{T}{v_l} \ln \frac{P_g}{P_0}.$$

Dado que en este caso es $\delta P_l \gg \delta P_g$, la diferencia $P_l - P_0$ se puede substituir por $P_l - P_g$, y utilizando la fórmula (144.2) para la presión superficial, obtenemos en definitiva:

$$\ln \frac{P_g}{P_0} = \frac{2\alpha v_l}{rT}. \quad (144.7)$$

De manera análoga, para una burbuja de vapor en un líquido, se obtienen las mismas fórmulas (144.6-7) con los signos cambiados.

145. Tensión superficial de las disoluciones

Consideremos ahora la superficie de separación entre una solución líquida y una fase gaseosa; puede tratarse de un gas y su solución en un líquido o de una solución líquida y su vapor, etc.

De manera análoga a como se procedió en el § 142, efectuaremos la descomposición de todas las magnitudes termodinámicas del sistema considerado en partes volumétricas y superficiales; el criterio para efectuar la descomposición se fija mediante las condiciones $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ para el volumen y el número de partículas del disolvente. Con otras palabras, el volumen total del sistema V se reparte por completo entre las dos fases de tal manera que multiplicando V_1 y V_2 por las correspondientes densidades volumétricas de los números de partículas de disolvente, obtendremos para la suma precisamente el número total N de partículas de disolvente en el sistema. Así, pues, por definición se tiene para la parte superficial $N_s = 0$.

Junto con las demás magnitudes, también el número de partículas del soluto se representará en forma de suma de dos partes: $n = n_0 + n_s$. Cabe decir que n_0 es la cantidad de substancia disuelta que se encontraría en los volúmenes V_1 y V_2 si se la hubiera repartido en ellos con una concentración constante en cada uno, igual a la concentración volumétrica de la correspondiente disolución. El número así determinado lo mismo puede ser mayor que menor que el verdadero número total de partículas de soluto n . Si $n_s = n - n_0 > 0$, ello significa que el soluto se acumula con concentración mayor en la capa superficial (ésta es la llamada *adsorción positiva*). Si, en cambio, $n_s < 0$, esto significa que en la capa superficial se tiene una disminución respecto de la concentración volumétrica (*adsorción negativa*).

El coeficiente de tensión superficial de la disolución es función no ya de una, sino de dos variables independientes. Dado que la derivada del potencial Ω respecto del potencial químico (cambiada de signo) da el correspondiente número de partículas, n_s se puede obtener mediante derivación de $\Omega_s = \alpha s$ respecto del potencial químico μ' del soluto *:

$$n_s = -\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu'} = -s \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'} \right)_T. \quad (145.1)$$

Supondremos que la presión de la fase gaseosa es tan pequeña que se puede prescindir de su influencia sobre las propiedades de la fase líquida. Entonces la derivada de α en la fórmula (145.1), que debería tomarse a lo largo de la curva de equilibrio de las fases para la temperatura dada, se puede substituir por la derivada tomada a presión constante — igual a cero — (y a temperatura T constante). Considerando α como función de la temperatura y de la concentración c de la disolución, la fórmula (145.1) puede escribirse también en la forma

$$n_s = -s \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial \mu'} \right)_{T,P}. \quad (145.2)$$

* El coeficiente α es ahora función de dos variables independientes, por ejemplo, μ' y T ; en cambio, la derivada $\partial \Omega_s / \partial \mu'$ debe tomarse para valores constantes de T y del potencial químico μ del disolvente. Pero la condición admitida

$$N_s = - \left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu} \right)_{\mu', T} = 0$$

significa que, formalmente, hemos hecho $(\partial \alpha / \partial \mu)_{\mu', T} = 0$, lo que hace posible escribir la igualdad (145.1) (cf. la nota de la pág. 559).

Pero según la desigualdad termodinámica (98.7) la derivada $(\partial\mu'/\partial c)_{T,P}$ es siempre positiva. Por lo tanto, de (145.2) se sigue que n_s y $(\partial\alpha/\partial c)_T$ tienen signos contrarios. Esto significa que si el soluto aumenta la tensión superficial (α crece al aumentar la concentración de la disolución), entonces se adsorbe negativamente. En cambio, las substancias que disminuyen la tensión superficial se adsorben positivamente.

Si la disolución es diluida, el potencial químico del soluto tiene la forma $\mu' = T \ln c + \psi(P, T)$ y, substituyendo esta expresión en (145.2), encontramos:

$$n_s = -s \frac{c}{T} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)_T. \quad (145.3)$$

La fórmula análoga

$$n_s = -s \frac{P}{T} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial P} \right)_T \quad (145.4)$$

se obtiene para la adsorción de un gas (con presión P) por una superficie líquida.

Si no sólo la disolución es diluida, sino también pequeña su adsorción, se puede desarrollar α en serie de potencias de c y escribir, aproximadamente,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c$$

donde α_0 es la tensión superficial en la superficie de las dos fases del disolvente puro. De (145.3) se sigue entonces: $\alpha_1 = -n_s T / sc$, de modo que

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s T}{s}. \quad (145.5)$$

Obsérvese la coincidencia de esta fórmula con la fórmula de van'tHoff para la presión osmótica (el papel del volumen lo representa aquí el área de la superficie).

§ 146. Tensión superficial de las disoluciones de electrólitos fuertes

La variación de la tensión superficial de un líquido al disolver en él un electrólito fuerte puede calcularse de manera general para las disoluciones diluidas (L. ON-SAGER, N. SAMARAS, 1934).

Designemos por $w_a(x)$ la energía adicional que tiene un ion (de especie a) debido

a la existencia de una superficie libre de la que el ion se encuentra a la distancia x [$w_a(x)$ tiende a cero para $x \rightarrow \infty$]. La concentración de los iones cerca de la superficie difiere de la concentración c_a en el seno de la disolución en el factor

$$e^{-w_a/T} \approx 1 - \frac{w_a}{T}.$$

Por ello, la contribución de la superficie al número total de estos iones en el líquido es igual a

$$n_{as} = -\frac{s c_a}{v T} \int_0^\infty w_a dx \quad (146.1)$$

(v es el volumen molecular del disolvente).

Para calcular la tensión superficial partiremos de la relación

$$s d\alpha = - \sum_a n_{as} d\mu'_a, \quad (146.2)$$

en la que la suma se extiende a todas las especies de iones presentes en la disolución. Para disoluciones diluidas ($\mu' = T \ln c_a + \psi_a$)

$$s d\alpha = -T \sum_a \frac{n_{as}}{c_a} dc_a. \quad (146.3)$$

Substituyendo aquí (146.1), encontramos:

$$d\alpha = \frac{1}{v} \sum_a dc_a \int_0^\infty w_a dx. \quad (146.4)$$

Conforme se verá en lo que sigue, la principal contribución a la integral procede de distancias x que son grandes comparadas con las distancias intermoleculares, pero pequeñas en comparación con el radio de Debye-Hueckel $1/x$.

La energía w_a consta de dos partes:

$$w_a = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{e^2 z_a^2}{4x} + ez_a \phi(x). \quad (146.5)$$

El primer término corresponde a la llamada *fuerza imagen* que actúa sobre la carga ez_a situada en un medio de constante dieléctrica ϵ a la distancia x de su superficie. En virtud de la desigualdad $x \ll 1/\alpha$, el efecto de pantalla de la nube iónica en torno de la carga no influye sobre esta energía. En el segundo término, $\phi(x)$ representa la variación (debida a la existencia de la superficie) del potencial del campo creado por todos los demás iones de la disolución. Este término, sin embargo, en el presente caso carece de importancia porque desaparece al substituir (146.5) en (146.4) como consecuencia del carácter eléctricamente neutro de la disolución ($\sum c_a z_a = 0$, y, por consiguiente, también $\sum z_a d c_a = 0$).

Así, pues, efectuando la integración en (146.4), se encuentra:

$$d\alpha = \frac{(\epsilon - 1)e^2}{4\epsilon(\epsilon + 1)v} \sum_a \ln \frac{1}{a_a \alpha} d(z_a^2 c_a).$$

La divergencia logarítmica de la integral en ambos límites confirma lo dicho más arriba acerca del intervalo de integración. Como límite superior elegimos, claro está, el radio de apantallamiento $1/\alpha$ y como límite inferior una cierta cantidad a_a del orden de las dimensiones atómicas (pero diferente para las diferentes especies de iones). Recordando que α^2 es proporcional a la suma $\sum z_a^2 c_a$, vemos que la expresión obtenida es una diferencial exacta y puede, por ello, integrarse directamente, lo que da el resultado

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\epsilon - 1)e^2}{8\epsilon(\epsilon + 1)v} \sum_a c_a z_a^2 \ln \frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2} \quad (146.6)$$

donde α_0 es la tensión superficial del disolvente puro, y λ_a son constantes sin dimensiones.

Esta fórmula resuelve el problema planteado. Haremos observar que la disolución de un electrólito fuerte aumenta la tensión superficial del líquido.

§ 147. Adsorción

En sentido estricto, se entiende por *adsorción* aquellos casos en los que la substancia disuelta prácticamente se concentra tan sólo en la superficie de la fase con-

densada (adsorbente)*, sin que apenas penetre en el interior de su volumen. La «película de adsorción» que así se forma puede caracterizarse por la *concentración superficial* γ definida como número de partículas de la substancia adsorbida por unidad de área de la superficie. Para pequeñas presiones del gas que se adsorbe, la concentración γ debe ser proporcional a la presión **; en cambio, para grandes presiones el aumento de γ es menos rápido, tendiendo a un valor límite que corresponde a la formación de la llamada *película monomolecular* con las moléculas de la substancia adsorbida densamente distribuidas.

Sea μ' el potencial químico de la substancia adsorbida. De la misma manera como se procedió en el § 98 para las disoluciones volumétricas, se puede obtener para la adsorción la desigualdad termodinámica

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma} \right)_T > 0 \quad (147.1)$$

del todo análoga a la desigualdad (98.7). Por otra parte, según (145.1) tenemos:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'} \right)_T = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma} \right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'} \right)_T, \quad (147.2)$$

y teniendo en cuenta la desigualdad (147.1) se sigue de aquí que

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma} \right)_T < 0, \quad (147.3)$$

es decir, la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración superficial.

El trabajo mínimo que hay que realizar para formar la película de adsorción es igual a la correspondiente variación del potencial termodinámico Ω :

$$R_{\min} = s(\alpha - \alpha_0) \quad (147.4)$$

donde α_0 es la tensión superficial sobre la superficie pura. Encontramos así, de acuerdo con (92.4), el calor de adsorción

* Para concretar, consideramos aquí la adsorción de una fase gaseosa.

** Esta regla, sin embargo, no se cumple prácticamente para la adsorción en la superficie de un sólido debido a que esta superficie nunca es de hecho suficientemente homogénea.

$$Q = -\varsigma T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha - \alpha_0}{T} \right)_P. \quad (147.5)$$

La película de adsorción se puede considerar como un particular sistema termodinámico « bidimensional » que lo mismo puede ser isotrópico que anisotrópico, con independencia de la isotropía de las dos fases volumétricas *. Se plantea así la cuestión de los posibles tipos de simetría de la película.

El sistema análogo a los cristales sólidos ordinarios sería una película « sólido-cristalina » en la que los átomos estarían dispuestos de manera regular en los nudos de una red bidimensional (plana). Esta disposición de los átomos se podría describir por una « función densidad » bidimensional $\varrho(x, y)$ (cf. § 128). Sin embargo, un análisis análogo al realizado en el § 128 para el caso de tres dimensiones revela que una tal red no puede existir, ya que debería « difuminarse » como consecuencia de las fluctuaciones térmicas (de forma que la única posibilidad resulta ser $\varrho = \text{const}$). En efecto, el cuadrado medio del desplazamiento por fluctuación se determina mediante una integral del mismo tipo (128.2) que en el caso de una red cristalina tridimensional:

$$\overline{u^2} \sim T \int \int \frac{dk_x dk_y}{\phi_{11}(k_x, k_y)};$$

pero en el caso de dos dimensiones esta integral diverge logarítmicamente para pequeños valores del vector de onda.

Sin embargo, para evitar interpretaciones erróneas hay que hacer la siguiente reserva. El indicado análisis prueba únicamente que las deformaciones por fluctuación tienden a infinito cuando crecen sin límites las dimensiones del sistema (el área de su superficie), mientras que una red cristalina tridimensional se caracteriza precisamente por el hecho de que estas deformaciones se conservan finitas incluso para un sistema ilimitado. Con todo, las dimensiones de la membrana para las que las fluctuaciones se conservan todavía pequeñas pueden, de hecho, ser bastante grandes. En tales casos, una película de dimensiones finitas podría prácticamente presentar propiedades « sólido-cristalinas », y en relación con ella cabría hablar, aproximadamente, de una red bidimensional.

En sentido estricto, sin embargo, en el caso de una película de dos dimensiones considerada como una estructura ilimitada sólo podemos hablar de simetría de la correlación entre las posiciones de las diferentes moléculas para una posición dada de una de ellas; en este sentido, la anisotropía de una película es la estructura bidi-

* Estamos considerando aquí la adsorción en la superficie de un líquido: la adsorción en una superficie sólida carece de interés, en este respecto, a causa de la falta de homogeneidad que hemos señalado ya más arriba y que de hecho se presenta siempre.

Obsérvese que, en principio, es también posible la anisotropía de la superficie de separación entre dos fases isotrópicas (líquido y vapor) de una misma substancia pura.

mensional análoga a los cristales líquidos tridimensionales (véase § 129). De acuerdo con esto, los tipos de simetría de las películas deben clasificarse según los grupos puntuales (combinaciones de planos y ejes de simetría). En este caso, los giros en torno de ejes y las reflexiones en planos deben, por supuesto, hacer coincidir la superficie de la película consigo misma y, al mismo tiempo, conservar invariable la posición mutua de las dos fases sobre cuya frontera común se encuentra la película (esto último significa que es imposible un plano de simetría que coincida con el plano de la película). Así, pues, la película puede poseer tan sólo un eje de simetría perpendicular a su plano y planos de simetría que pasen por este eje. Con otras palabras, los tipos posibles de simetría de una película quedan limitados a los grupos puntuales C_n y C_{nv} .

De manera semejante a lo que ocurre en el caso de cuerpos tridimensionales, en las películas bidimensionales es también posible la existencia de fases diferentes y los pasos de unas a otras se pueden producir tanto mediante transiciones de primera especie como de segunda. Las transiciones de segunda especie son posibles solamente entre fases de distintas simetría.

Las transiciones de primera especie, en cambio, pueden tener lugar entre fases cualesquiera, tanto entre fases de simetría diferente como entre fases de simetría igual (entre ellas, las transiciones entre dos fases isótropas del tipo gas-líquido). Las condiciones de equilibrio de dos fases de una película exigen la igualdad de sus tensiones superficiales, junto a la de sus temperaturas y de sus potenciales químicos. La primera corresponde a la condición de igualdad de las presiones en el caso de fases volumétricas y traduce simplemente la condición de equilibrio de las fuerzas que ejercen las fases una sobre otra.

§ 148. Humectación

Consideremos la adsorción, en la superficie de un sólido, del vapor de una substancia cuando la presión de éste es próxima a la presión de saturación. La concentración de equilibrio γ se determina por la condición de que sean iguales el potencial químico de la substancia adsorbida μ' y el potencial químico del vapor μ_g . Pueden presentarse entonces diferentes casos según sea el carácter de la dependencia de μ' respecto de γ .

Supongamos que la cantidad de substancia adsorbida crece gradualmente y que la capa de adsorción se transforma en una película líquida macroscópicamente gruesa. La «concentración superficial» γ pasa entonces a significar una magnitud proporcional al espesor de la película d : $\gamma = \varrho d/m$, donde m es la masa de una molécula y ϱ la densidad del líquido. Al crecer el grosor de la película, el potencial químico de la substancia que la constituye tiende a μ_l , es decir, al potencial químico del líquido másico. Convendremos en contar el valor de μ' (para valores dados P y T) a partir de este valor límite, es decir, escribiremos en lo que sigue $\mu' + \mu_l$ en vez de μ' ; de esta manera, por definición, $\mu' \rightarrow 0$ para $\gamma \rightarrow \infty$.

El potencial químico del vapor se puede representar en la forma

$$\mu_g = \mu_l(T) + T \ln \frac{p}{p_0},$$

donde $p_0(T)$ es la presión de vapor saturado; nos hemos valido aquí del hecho de que el vapor saturado, por definición, se encuentra en equilibrio con el líquido, es decir, que para $p = p_0$ debe ser $\mu_g = \mu_l$ *. La concentración superficial viene determinada por la condición $\mu' + \mu_l = \mu_g$, es decir,

$$\mu'(\gamma) = T \ln \frac{p}{p_0}. \quad (148.1)$$

Si esta ecuación queda satisfecha por algunos valores de γ , al estado estable corresponde aquél para el que es mínimo el potencial Ω_s . Refiriéndolo a 1 cm² de superficie, obtendremos una magnitud que se puede llamar (en el caso general de un grosor cualquiera de la película) *coeficiente efectivo de tensión superficial* α en la frontera del sólido y del vapor, coeficiente que tiene en cuenta la existencia de una capa intermedia entre ambos. Concretamente, integrando la relación (147.2) escribiremos:

$$\alpha(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} \gamma \frac{d\mu'}{d\gamma} d\gamma + \alpha_{gl} + \alpha_{lg}. \quad (148.2)$$

La constante se elige de manera que para $\gamma \rightarrow \infty$ la función $\alpha(\gamma)$ se transforme en la suma de las tensiones superficiales sobre las fronteras de las fases «másicas» sólido-líquido y líquido-gas.

Recordaremos también que la desigualdad (147.1) es una condición necesaria para la estabilidad termodinámica de un estado, válida para valores cualesquiera de γ .

Consideraremos ahora algunos casos típicos que pueden presentarse en relación con el carácter de la función $\mu'(\gamma)$. En los gráficos que siguen, la línea continua representa la marcha de esta función en el dominio en el que las películas del líquido son macroscópicamente gruesas, y la de puntos, en el dominio de las películas de adsorción de «grosor molecular». Claro está, representar dicha función en estos dos dominios a igual escala en un solo gráfico es, en rigor, imposible y en este sentido los gráficos tienen un carácter convencional.

* Consideramos el líquido como incompresible, esto es, prescindimos de la dependencia de su potencial químico respecto de la presión.

En el primero de los casos representados (fig. 69, a), la función $\mu'(\gamma)$ disminuye con monotonía al crecer γ (es decir, el grosor) en el dominio de grosores macroscópicos de la película. En cuanto al dominio de dimensiones moleculares, la función $\mu'(\gamma)$ tiende aquí siempre, para $\gamma \rightarrow 0$, a $-\infty$ según la ley $\mu' = T \ln \gamma$, lo que corresponde al carácter «diluido» de la disolución de la substancia adsorbida en la superficie. La concentración de equilibrio se determina, según (148.1), por el punto de intersección de la curva con la recta horizontal $\mu' = \text{const} < 0$. En este caso, hay intersección tan sólo en el dominio de concentraciones moleculares, es decir, debe presentarse la adsorción molecular ordinaria de la que se trató en el párrafo que precede.

Si $\mu'(\gamma)$ es una función monótona creciente, constantemente negativa (fig. 69, b), sobre la superficie del adsorbente se forma, en el equilibrio, una película líquida de espesor macroscópico. En particular, para la presión $p = p_0$ (vapor saturado) debe formarse una película de grosor tan grande que en ella las propiedades de la substancia no difieren ya de las propiedades de un líquido másico, de modo que el vapor saturado estará en contacto con su propia fase líquida. En tal caso, se dice que el líquido moja (o humecta) completamente la superficie sólida dada.

En principio, son posibles también casos más complicados. Así, si la función $\mu'(\gamma)$ pasa por cero y posee un máximo (fig. 69, c) tendremos un caso de humectación, pero con formación de una película que es estable tan sólo para espesores menores que un cierto límite. En equilibrio con el vapor saturado se encuentra una película de grosor finito que corresponde al punto A. Este estado está separado de otro estable — el de equilibrio de la pared sólida con el líquido másico — por un dominio metaestable AB y un dominio de inestabilidad completa BC.

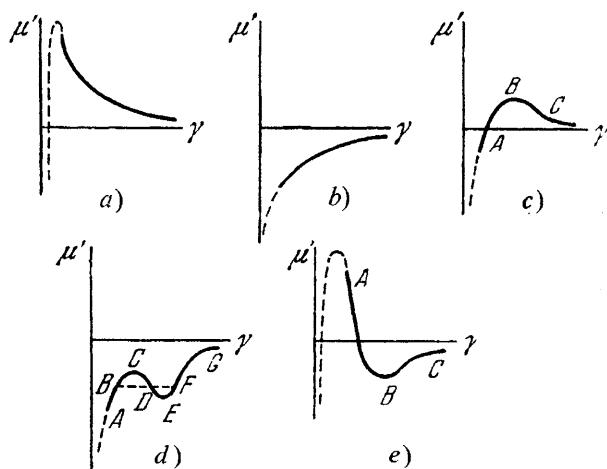


FIG. 69

La curva del tipo representado en la figura 69, *d* corresponde a una película que es inestable en un determinado intervalo de grosores. La recta *BF*, que determina áreas *BCD* y *DEF* iguales, une los puntos *B* y *F* con iguales valores (para iguales μ') de α [como se ve fácilmente en (148.2)]. A las películas estables corresponden las ramas *AB* y *FG*; el intervalo *CE* es por completo inestable, y los intervalos *BC* y *EF*, metaestables.

Ambas fronteras del dominio de inestabilidad (los puntos *B* y *F*) corresponden en este caso a grosos macroscópicos de la película. A la inestabilidad en el intervalo desde un cierto grosor macroscópico hasta el molecular debería corresponder una curva del tipo representado en la figura 69, *e*. Sin embargo, una tal curva más bien conducirá, simplemente, al caso de no humectación. En efecto, a la frontera de estabilidad correspondería un punto sobre la rama *BC* tal que una recta horizontal que pase por él determinaría áreas iguales en las partes superior e inferior de la curva. Pero esta última área, ligada con las fuerzas de van der Waals (véase más adelante), será pequeña comparada con la primera, que depende de fuerzas considerablemente mayores a distancias moleculares. Esto significa que la tensión superficial en toda la rama *BC* será mayor que la que correspondería a la adsorción molecular en una superficie sólida, por lo que la película será metaestable.

El potencial químico de una película líquida (contado a partir del valor μ_l) caracteriza la diferencia de la energía de la substancia en la película respecto de su energía en el líquido másico. Es claro, por ello, que μ' viene determinado por las fuerzas de interacción entre los átomos a distancias que son grandes comparadas con las dimensiones atómicas — distancias $\sim d$ (éstas son las llamadas *fuerzas de van der Waals*). El potencial $\mu'(d)$ se puede calcular de manera general, expresándose el resultado en función de las características electromagnéticas de la pared sólida y del líquido (sus permeabilidades dieléctricas) *.

§ 149. Ángulo de contacto

Consideremos el contacto de tres cuerpos — de un sólido, un líquido y un gas (o de un sólido y dos líquidos); distinguiéndolos por los índices 1, 2 y 3, respectivamente, designemos los coeficientes de tensión superficial en sus fronteras por α_{12} , α_{13} , α_{23} (fig. 70).

En la línea de contacto de estos tres cuerpos se superponen tres fuerzas de tensión superficial, cada una de las cuales está dirigida hacia el interior de la superficie de separación entre los dos cuerpos correspondientes. Representemos por θ el ángulo entre la superficie del líquido y la superficie plana del sólido — el llamado *ángulo de contacto*. El valor de este ángulo viene determinado por la condición de equilibrio mecánico: la resultante de las tres fuerzas de tensión superficial no debe

* Véase E. I. DZIALOSHINSKII, E. M. LIFSHITS, L. P. PITAEVSKII, *Obshchaya teoriia van-der-waalsovyj sil*, UFN, 73, 381 (1961), *Teoría general de las fuerzas de van der Waals*.

tener ninguna componente sobre la superficie del sólido:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta$$

de donde

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \quad (149.1)$$

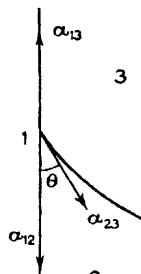


FIG. 70.

Si $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, es decir, si la tensión superficial entre el gas y el sólido es mayor que entre el sólido y el líquido, se tendrá $\cos \theta > 0$ y el ángulo de contacto será agudo (como en la figura 70). Si, en cambio, $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, el ángulo de contacto será obtuso.

Es evidente en (149.1) que en cualquier caso real de contacto estable debe cumplirse necesariamente la desigualdad

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23}; \quad (149.2)$$

en caso contrario, la condición de equilibrio conduciría a un valor imaginario del ángulo θ carente de sentido. Por otra parte, si entendemos por α_{12} , α_{13} , α_{23} los valores de los correspondientes coeficientes para cada par en sí, cuando no existe el tercer cuerpo, puede muy bien ocurrir que la condición (149.2) no se cumpla. En realidad, sin embargo, no hay que perder de vista que, cuando se encuentran en contacto tres cuerpos distintos, en las superficies de separación de cada dos de ellos puede, en general, formarse una película de adsorción de la tercera substancia que disminuye la tensión superficial. Los coeficientes que así resultan satisfarán en cualquier caso la desigualdad (149.2), y dicha adsorción se producirá inevitablemente si sin ella la desigualdad no se cumple.

Si el líquido moja por completo la superficie sólida, sobre ésta se formará, no una película de adsorción, sino una película líquida macroscópicamente gruesa. Como resultado de ello, el gas entrará en contacto en todos los puntos con una misma substancia líquida, la tensión superficial entre el sólido y el gas deja de existir y no hay por qué considerarla. La condición de equilibrio mecánico dará simplemente $\cos \theta = 1$, es decir, el ángulo de contacto será igual a cero.

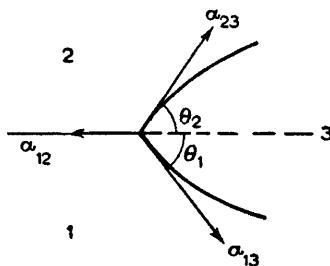


FIG. 71.

Consideraciones análogas valen para el contacto de tres cuerpos ninguno de los cuales es un sólido — una gota de un líquido (3 en la figura 71) sobre la superficie de otro líquido (1) que limita con un gas (2). Los ángulos de contacto θ_1 y θ_2 se determinan en este caso igualando a cero la resultante de las tres fuerzas de tensión superficial, es decir, de la suma vectorial:

$$\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0. \quad (149.3)$$

Evidentemente, cada una de las magnitudes α_{12} , α_{13} , α_{23} debe ser ahora no mayor que la suma y no menor que la diferencia de las otras dos.

§ 150. Formación de núcleos en los cambios de fase

Si una substancia se encuentra en estado metaestable, tarde o temprano pasará a otro estado que es estable. Por ejemplo, un vapor subenfriado, con el tiempo se condensará en forma de líquido; un líquido sobrecalentado se transforma en vapor. Este cambio se efectúa de la siguiente manera. En la fase homogénea se forman, gracias a las fluctuaciones, pequeñas condensaciones de la otra fase; por ejemplo, en el vapor se forman gotitas de líquido. Si el vapor es la fase estable, estas gotitas son siempre inestables y al cabo de un tiempo desaparecen. Pero si el vapor está subenfriado, para dimensiones suficientemente grandes de las gotitas que aparecen en él, éstas resultan ser estables y en el curso del tiempo seguirán creciendo transformándose, por decirlo así, en centros de condensación del vapor. Los tamaños de las gotitas deben ser suficientemente grandes para que se compense la pérdida de energía asociada con la aparición de una superficie de separación entre líquido y vapor *.

* Hay que tener presente que el mecanismo descrito de formación de una nueva fase puede existir realmente tan sólo para una substancia suficientemente pura. En la práctica, en cambio, los centros de formación de una nueva fase son de ordinario toda clase de «impurezas» — partículas de polvo, iones, etc.

Así, pues, existe una determinada dimensión mínima, « crítica », que debe poseer el llamado *núcleo* (o *germen*) de la nueva fase que se forma en la fase metaestable para que pase a ser centro de formación de la fase nueva. Dado que para dimensiones menores y mayores que la crítica es estable o la una o la otra fase, el « núcleo crítico » se encuentra en equilibrio inestable con la fase metaestable. A continuación trataremos de la probabilidad de que aparezcan precisamente tales núcleos *. Debido a la rápida disminución de la probabilidad de las fluctuaciones cuando crecen sus valores, el comienzo del cambio de fase viene determinado por la probabilidad de que aparezcan núcleos que tengan precisamente las dimensiones mínimas necesarias.

Consideremos la formación de núcleos en fases isótropas — formación de gotitas de líquido en vapor subenfriado o de burbujas de vapor en un líquido sobre-calentado. Se puede admitir que un núcleo tiene forma esférica, ya que gracias a sus pequeñas dimensiones la influencia del campo gravitatorio sobre su forma es por completo insignificante. Para un núcleo que se encuentra en equilibrio con el medio que lo rodea, tenemos, según (144.2), $P' - P = 2\alpha/r$, de donde se sigue para el radio del núcleo

$$r_{cr} = \frac{2\alpha}{P' - P}. \quad (150.1)$$

(en lo que sigue las letras con apóstrofo y sin él se refieren, respectivamente, al núcleo y a la fase inicial, la metaestable).

Según la fórmula general (114.1) la probabilidad w de que aparezca por fluctuación un núcleo es proporcional a $(-R_{min}/T)$, donde R_{min} es el trabajo mínimo que hay que gastar para formarlo. Dado que la temperatura y el potencial químico de un núcleo coinciden con los valores de estas magnitudes para el medio en torno (para la fase de partida), este trabajo viene dado por la variación del potencial Ω en el proceso. Antes de que se forme el núcleo, el volumen de la fase metaestable era igual a $V + V'$ y su potencial $\Omega = -P(V + V')$. Después de la formación del núcleo de volumen V' , el potencial Ω de todo el sistema es igual a $-PV - P'V' + as$.

Por consiguiente,

$$R_{min} = -(P' - P)V' + as. \quad (150.2)$$

Para un núcleo de forma esférica es $V' = (4/3)\pi r^3$, $s = 4\pi r^2$ y substituyendo r por su expresión deducida de (150.1), encontraremos:

* Para el cálculo de la probabilidad de que se formen núcleos de tamaño arbitrario, cálculo que pone de manifiesto las relaciones indicadas, véase el problema 2.

$$R_{\min} = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P' - P)^2}. \quad (150.3)$$

Al igual que en el § 144, designaremos por P_0 la presión de ambas fases (a la temperatura dada T) para una superficie plana de separación entre ellas; con otras palabras, P_0 es la presión para la que el valor de T dado representa el punto de cambio de fase ordinario a partir del cual se cuenta el sobrealentamiento o el subenfriamiento. Si la fase metaestable está sólo ligeramente sobrealentada o subenfriada, las diferencias $\delta P = P - P_0$, $\delta P' = P' - P_0$ son relativamente pequeñas y están ligadas por la relación (144.4):

$$v'\delta P' = v\delta P \quad (150.4)$$

donde v' y v son los volúmenes moleculares del núcleo y de la fase metaestable. Escribiendo en la fórmula (150.3) $\delta P' - \delta P$ en vez de $P' - P$ y expresando $\delta P'$ en función de δP mediante (150.4), se encuentra la probabilidad de formación de un núcleo en una fase ligeramente sobrealentada o subenfriada

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3T(v-v')^2 \delta P^2}\right\}. \quad (150.5)$$

Si se trata de la formación de burbujas de vapor en un líquido sobrealentado, se puede prescindir en esta fórmula de v en comparación con v' , y entonces es

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P)^2}\right\}. \quad (150.6)$$

En cambio, para la formación de gotitas de líquido en un vapor subenfriado, en (150.5) se puede prescindir de v' comparado con v , y en vez de v substituir $v = T/P \cong T/P_0$. Esto da:

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 P_0^2}{3T^3(\delta P)^2}\right\}. \quad (150.7)$$

El grado de metaestabilidad se puede determinar, en lugar de por δP , por la diferencia $\delta T = T - T_0$ de la temperatura T de la fase metaestable (con la que se

encuentra en equilibrio el núcleo) y la temperatura T_0 de equilibrio de ambas fases para una superficie plana de separación. Según la fórmula de Clayperon-Clausius δT y δP están ligados por la relación

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v-v')} \delta T,$$

donde q es el calor molecular de transición de la fase metaestable a la fase del núcleo. Substituyendo δP en (150.5), se obtendrá la probabilidad de formación de un núcleo en la forma

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2 (\delta T)^2} \right\} \quad (150.8)$$

Si el vapor saturado se encuentra en contacto con una superficie sólida (las paredes de una vasija) a la que el líquido dado moja por completo, la condensación de vapor tendrá lugar sin formación de núcleos, directamente sobre esta superficie. La formación de una película de líquido sobre la superficie sólida no está ligada en este caso con el trabajo gastado en la formación de la superficie y, por ello, es imposible la existencia de una fase metaestable (vapor subenfriado).

Por la misma razón es imposible, en general, sobrecalentar un cuerpo sólido a superficie libre. Lo que ocurre es que, de ordinario, los líquidos mojan completamente la superficie de una fase sólida de la misma substancia, y esto significa que la formación de una capa líquida sobre la superficie de un cuerpo que se funde no implica gasto de trabajo en la formación de la nueva superficie.

La formación de núcleos dentro de un cristal en la fusión puede tener lugar, sin embargo, en determinadas condiciones de calentamiento — por ejemplo, si el cuerpo se calienta desde dentro y su superficie se mantiene a una temperatura inferior a la del punto de fusión. La probabilidad de formación de núcleos depende entonces de las deformaciones elásticas que acompañan a la aparición de gotitas de líquido dentro del sólido *.

PROBLEMAS

- Determinar la probabilidad de que se forme un núcleo de líquido sobre una superficie sólida para un valor conocido (diferente de cero) del ángulo de contacto θ .

Solución. El núcleo tendrá la forma de un segmento esférico, el radio de cuya base es $r \operatorname{sen} \theta$ (r es el radio de la esfera correspondiente). Su volumen vale

* Véase I. M. LIFSHITS, L. S. GULIDA, DAN SSSR, 87, 377, 523 (1952).

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

las áreas de su parte esférica y de su base son, respectivamente, $2\pi r^2(1 - \cos \theta)$ y $\pi r^2 \sin^2 \theta$. Utilizando la relación (140.1) que determina el ángulo de contacto, se encuentra que la variación Ω_s al formarse el núcleo es igual a

$$\alpha \cdot 2\pi r^2(1 - \cos \theta) - \alpha \cos \theta \cdot \pi r^2 \sin^2 \theta = \alpha \pi r^2(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)$$

donde α es el coeficiente de tensión superficial sobre la frontera del líquido y el vapor. Esta variación Ω_s es la misma que la que se produciría al formarse en el vapor un núcleo esférico de volumen V y con tensión superficial

$$\alpha_{ef} = \alpha \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^{2/3} (2 + \cos \theta)^{1/3}$$

Las fórmulas buscadas para la formación de núcleos se obtienen así a partir de las deducidas en el texto sin más que substituir en ellas α por α_{ef} .

2. Hallar la probabilidad de formación de un núcleo de tamaño arbitrario.

Solución. Considerando la fase metaestable como un medio exterior en el que se encuentra el núcleo, calculemos el trabajo de su formación de acuerdo con la fórmula (20.2):

$$R_{min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V)$$

o bien, dado que en este caso el proceso tiene lugar a temperatura constante, igual a la temperatura del medio, $R_{min} = \Delta(F + P_0 V)$. Para determinar esta cantidad, basta considerar tan sólo la cantidad de materia que pasa a la otra fase (ya que el estado del resto de la masa material en la fase metaestable se conserva invariable). Designando de nuevo las magnitudes que se refieren a la materia en la fase inicial y en la fase nueva, respectivamente, por letras sin apóstrofo y con apóstrofo, se tiene

$$R_{min} = [F'(P') + PV' + \alpha g] - [F(P) + PV] = \Phi'(P') - \Phi(P) - (P' - P)V' + \alpha g \quad (1)$$

(para un núcleo que se encuentra en equilibrio inestable con la fase metaestable sería $\Phi'(P') = \Phi(P)$, con lo que volveríamos a (150.2)).

Suponiendo que el grado de metaestabilidad es pequeño, tenemos: $\Phi'(P') \approx \Phi'(P) + (P' - P)V'$, de modo que (1) se reduce a

$$R_{min} = n[\mu'(P) - \mu(P)] + \alpha g,$$

donde $n = V'/v'$ es el número de partículas en el núcleo. Para un núcleo de forma esférica es

$$R_{\min} = - \frac{4\pi r^3}{3\nu'} [\mu(P) - \mu'(P)] + 4\pi r^2 a. \quad (2)$$

En el dominio de metaestabilidad se tiene $\mu(P) > \mu'(P)$, de modo que el primer término (el volumétrico) es negativo. La expresión (2) describe, por así decirlo, la barrera de potencial vencida al formarse un núcleo estable. Esta expresión presenta un máximo para el valor

$$r = r_{cr} = \frac{2a\nu'}{\mu(P) - \mu'(P)},$$

que corresponde al tamaño crítico del núcleo. Para $r < r_{cr}$ es energéticamente ventajoso disminuir r y el núcleo se contrae; para $r > r_{cr}$ se favorece el crecimiento de r y el núcleo aumenta de tamaño *.

§ 151. Fluctuaciones de la curvatura de las moléculas largas

En las moléculas ordinarias, la fuerte interacción de los átomos reduce el movimiento térmico intramolecular a tan sólo pequeñas vibraciones de los átomos en torno de sus posiciones de equilibrio, sin cambiar prácticamente la forma de la molécula. Un carácter totalmente distinto tiene el comportamiento de las moléculas constituidas por una cadena muy larga de átomos (por ejemplo, las largas cadenas polímeras de hidrocarburos). La gran longitud de la molécula, y también el carácter relativamente débil de las fuerzas que tienden a mantener la forma rectilínea de equilibrio de la misma, conduce a que las incurvaciones por fluctuación de la molécula pueden llegar a ser muy notables, incluso hasta llegar a la «torsión» de la molécula. El que la longitud de una molécula sea grande permite considerarla como un sistema lineal macroscópico especial, y para el cálculo de los valores medios de las magnitudes que caracterizan su curvatura pueden aplicarse los métodos estadísticos (S. BRESLER, J. FRENKEL, 1939) **

Las moléculas que consideraremos serán de estructura homogénea en toda su longitud (como ocurre en el caso de cadenas largas de polímeros). Dado que sólo nos interesa su forma, podemos imaginar una tal molécula como un hilo continuo homogéneo. La forma de este hilo se determina dando para cada uno de sus puntos el «vector de curvatura» q , dirigido a lo largo de la normal principal a la curva y cuyo valor absoluto es igual al recíproco de su radio de curvatura.

* El cálculo de R_{\min} para $r = r_{cr}$ conduce, claro está, a la fórmula (150.5) obtenida en el texto si se observa que en las condiciones consideradas es $\mu(P) - \mu'(P) \cong (\nu - \nu')\delta P$.

** En la teoría expuesta, la molécula se considera como un sistema aislado, sin tener en cuenta su interacción con las moléculas que la rodean. En cambio, en una substancia condensada esta interacción puede ejercer, naturalmente, una influencia esencial sobre la forma de las moléculas. Aunque la aplicabilidad de los resultados obtenidos a la materia real es, por ello, limitada, el deducirlos tiene un notable interés metódico.

Las incurvaciones que experimenta una molécula son, en general, pequeñas, en el sentido de que en cada punto su curvatura es pequeña (debido a la gran longitud de la molécula, esto en modo alguno excluye, por supuesto, el que los desplazamientos relativos de puntos de la misma alcjados entre sí pueden ser muy grandes). Para valores pequeños del vector \mathbf{q} , la energía libre de la molécula incurvada (referida a la unidad de longitud) puede desarrollarse en potencias de las componentes de este vector. Dado que la energía libre es mínima en la posición de equilibrio (la forma rectilínea, $\mathbf{q} = 0$ en todos los puntos), no existen términos lineales en el desarrollo y obtenemos

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \varrho_i \varrho_k, \quad (151.1)$$

donde los valores de los coeficientes a_{ik} representan una propiedad característica de la molécula rectilínea (su « resistencia a la incurvación ») y, teniendo en cuenta que la molécula se ha supuesto homogénea, son constantes a lo largo de ella.

El vector \mathbf{q} está situado en el plano normal (a la línea formada por la molécula en el punto dado de la misma) y tiene en este plano dos componentes independientes. De acuerdo con esto, el conjunto de las constantes a_{ik} constituye un tensor simétrico bidimensional de segundo orden en este plano. Reduzcámosslo a sus ejes principales y designemos por a_1 y a_2 los valores principales de este tensor (el hilo que imaginamos forma la molécula no tiene por qué presentar simetría axial en sus propiedades; por ello, a_1 y a_2 no tienen por qué ser iguales). La expresión (151.1) toma en definitiva la forma

$$F = F_0 + \frac{1}{2} (a_1 \varrho_1^2 + a_2 \varrho_2^2),$$

donde ϱ_1 y ϱ_2 son las componentes de \mathbf{q} en las direcciones correspondientes a los ejes principales.

Finalmente, integrando a lo largo de toda la longitud de la molécula, se encuentra la variación total de su energía libre como resultado de una pequeña incurvación:

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \int (a_1 \varrho_1^2 + a_2 \varrho_2^2) dl \quad (151.2)$$

(l es la coordenada a lo largo del hilo). Las cantidades a_1 y a_2 son necesariamente positivas, evidentemente.

Sean \mathbf{t}_a y \mathbf{t}_b los vectores unitarios tangentes al hilo en dos de sus puntos (los puntos a y b) separados por un arco de longitud l . Designemos por $\theta = \theta(l)$ el ángulo formado por estos dos vectores tangentes, es decir,

$$\mathbf{t}_a \cdot \mathbf{t}_b = \cos \theta.$$

Consideremos primero el caso de una curvatura tan pequeña que el ángulo θ es pequeño incluso para puntos alejados. Tracemos dos planos que pasen por el vector \mathbf{t}_a y por los ejes principales del tensor a_{ik} situados en el plano normal (en el punto a). Para pequeños valores de θ , el cuadrado del ángulo θ^2 se puede representar en la forma

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2 \quad (151.3)$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de giro del vector \mathbf{t}_b respecto del vector \mathbf{t}_a en dichos dos planos. Las componentes del vector de curvatura están ligadas con las funciones $\theta_1(l)$ y $\theta_2(l)$ por las relaciones

$$\varrho_1 = \frac{d\theta_1(l)}{dl}, \varrho_2 = \frac{d\theta_2(l)}{dl}$$

y la variación de energía libre debida a la incurvación de la molécula toma la forma

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \int \left[a_1 \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right] dl. \quad (151.4)$$

Al calcular la probabilidad de fluctuación con valores dados $\theta_1(l) = \theta_1$ y $\theta_2(l) = \theta_2$ y una determinada longitud l , hay que considerar el equilibrio más completo posible para estos valores θ_1 y θ_2 (véase la nota de la página 415). Con otras palabras, hay que determinar el valor mínimo de la energía libre que es posible para los valores θ_1 y θ_2 dados. Pero una integral de la forma

$$\int_0^l \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 dl$$

con valores dados de la función $\theta_1(l)$ en los dos límites [$\theta_1(0) = 0$, $\theta_1(l) = \theta_1$] presenta un valor mínimo si $\theta_1(l)$ varía según una ley lineal. Entonces es

$$\Delta F_t = \frac{a_1 \theta_1^2}{2l} + \frac{a_2 \theta_2^2}{2l},$$

y dado que la probabilidad de fluctuación vale

$$w \sim e^{-\Delta F_i/T}$$

[véase (119.1)], para los cuadrados medios de los dos ángulos obtenemos:

$$\overline{\theta_1^2} = \frac{lT}{a_1}, \quad \overline{\theta_2^2} = \frac{lT}{a_2}.$$

El cuadrado medio del ángulo $\theta(l)$ que nos interesa es igual a

$$\overline{\theta^2} = lT \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right). \quad (151.5)$$

Como era de esperar, en esta aproximación este cuadrado resulta proporcional a la longitud del arco de molécula entre los dos puntos considerados.

El paso a incurvaciones con grandes valores de los ángulos $\theta(l)$ se puede efectuar de la siguiente manera. Los ángulos entre las direcciones de las tangentes \mathbf{t}_a , \mathbf{t}_b , \mathbf{t}_c en tres puntos (a , b , c) del hilo están ligados entre sí por la relación trigonométrica

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} - \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \phi,$$

donde ϕ es el ángulo entre los planos $(\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b)$ y $(\mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c)$. Promediando esta expresión y teniendo en cuenta que las fluctuaciones de curvatura de los diferentes arcos ab y bc de la molécula (para una dirección dada de la tangente \mathbf{t}_b en el punto medio) son estadísticamente independientes en la aproximación considerada, se obtendrá

$$\overline{\cos \theta_{ac}} = \overline{\cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc}} = \overline{\cos \theta_{ab}} \overline{\cos \theta_{bc}},$$

(el término en $\cos \phi$, en cambio, desaparece al promediar).

Esta relación significa que el valor medio $\overline{\cos \theta(l)}$ ha de ser una función multiplicativa de la longitud l del arco de molécula entre los dos puntos dados. Por otra parte, para pequeños valores de $\theta(l)$ debe ser, según (151.5):

$$\overline{\cos \theta(l)} \cong 1 - \frac{\overline{\theta^2}}{2} = 1 - \frac{lT}{a}$$

donde hemos introducido la notación

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

La función que satisface ambas condiciones es

$$\overline{\cos \theta(l)} = e^{-lT/a}. \quad (151.6)$$

Ésta es precisamente la fórmula buscada. Obsérvese que, para grandes distancias l , el valor medio $\cos \theta \approx 0$, lo que corresponde a la independencia estadística de las direcciones de los segmentos de molécula suficientemente alejados.

Mediante la fórmula (151.6) es fácil determinar el cuadrado medio de la distancia R (contada en línea recta) entre los dos extremos de la molécula. Si $\mathbf{t}(l)$ es el vector unitario tangente en un punto cualquiera de la misma, el radio vector determinado por sus dos extremos es igual a

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l) dl$$

(L es la longitud total de la molécula). Escribiendo el cuadrado de la integral en forma de integral doble y promediándola, obtenemos:

$$\overline{R^2} = \iint_{0 0}^{L L} \mathbf{t}(l_1) \cdot \mathbf{t}(l_2) dl_1 dl_2 = \iint_{0 0}^{L L} e^{-(T/a)|l_1 - l_2|} dl_1 dl_2.$$

El cálculo de la integral conduce a la fórmula definitiva

$$\overline{R^2} = 2 \left(\frac{a}{T} \right)^2 \left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a} \right). \quad (151.7)$$

En el caso de bajas temperaturas ($LT \ll a$) esta fórmula da:

$$\overline{R^2} = L^2 \left(1 - \frac{LT}{3a} \right); \quad (151.8)$$

para $T \rightarrow 0$ el cuadrado medio $\overline{R^2}$ tiende, como debe ser, al cuadrado L^2 de la longitud total de la molécula. En cambio, si $LT \gg a$ (altas temperaturas o longitudes L suficientemente grandes) se tendrá

$$\overline{R^2} = \frac{2La}{T}. \quad (151.9)$$

En este caso $\overline{R^2}$ es proporcional a la primera potencia de la longitud de la molécula, de modo que la razón $\overline{R^2}/L^2$ tiende a cero cuando L tiende a infinito.

§ 152. Imposibilidad de la existencia de fases en sistemas unidimensionales

Es de interés fundamental la cuestión de si es posible la existencia de fases diferentes en sistemas unidimensionales (lineales), es decir, en sistemas en los que las partículas están situadas cerca de una cierta línea. Las consideraciones que siguen permiten dar una respuesta negativa a esta cuestión: el equilibrio termodinámico entre dos fases homogéneas en contacto en un solo punto (y que tienen unas dimensiones, una longitud, tan grande cuanto se quiera) es imposible.

Para demostrar esta proposición imaginemos un sistema lineal constituido por segmentos consecutivos de dos fases distintas colocados uno a continuación de otro alternadamente. Sea Φ_0 el potencial termodinámico de este sistema sin tener en cuenta la existencia de los puntos de contacto entre fases distintas; con otras palabras, éste es el potencial termodinámico de las cantidades totales de ambas fases, dejando aparte la influencia del haberlas separado en segmentos. Para tener en cuenta los efectos de dichos puntos de contacto, observemos que nuestro sistema se puede considerar formalmente como una «disolución» de estos puntos en las dos fases. Si esta «disolución» es diluida, el potencial termodinámico Φ del sistema tendrá la forma

$$\Phi = \Phi_0 n + T \ln \frac{n}{eL} + n\psi,$$

donde n es el número de puntos de contacto a lo largo de la longitud L . De aquí se sigue

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{L} + \psi.$$

Para «concentraciones» n/L suficientemente pequeñas (es decir, para un número pequeño de segmentos de las diferentes fases), $\ln(n/L)$ tiene un valor negativo grande en valor absoluto, de modo que también

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n} < 0.$$

De esta manera, Φ disminuye al aumentar n y dado que Φ debe tender a un mínimo, esto significa que n ha de tender a aumentar (hasta que la derivada $\partial\Phi/\partial n$ pase a ser positiva). Con otras palabras, las dos fases tenderán a mezclarse en forma de segmentos cada vez de menor longitud, esto es, no pueden en absoluto existir como fases separadas.

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Abrikosov, 298
Adiabática de Poisson, 145
Adsorción, 569, 572
Ángulo de contacto, 578
Atkins, K., 562
- Beth, E., 280
Bloch, F., 248
Bogoliubov, N. N., 277, 286
Boltzmann, 32, 129
— constante de, 39
— distribución de, 128
— fórmula de, 132
— teorema de, 138
Bose, distribución de, 176, 177
— estadística de, 178
Bravais, red de, 502
Bresler, S., 585
- Cálculo del coeficiente de virial en mecánica cuántica, 280
Calor, cantidad de, 49
— de reacción, 385
— latente de transición, 315
Cambios de fase, formación de núcleos, 580
— — primera especie, 523
— — segunda especie, 522
— — — en una red bidimensional, 548
Cantidad de calor, 49
Capacidad calorífica, discontinuidad, 527
— — gas electrónico degenerado, 188
Carnot, ciclo de, 66
Ciclo de Carnot, 66
Clapeyron-Clausius, fórmula de, 318
Clases cristalográficas, 508
Clausius, R., 32
Coeficientes cinéticos, principio de simetría.
— 459
— del virial, 267
— — cálculo, 280
— efectivo de tensión superficial, 576
— tensión superficial, 558
Colapso gravitatorio, 413
Colisiones de las moléculas, 133
- Condensación retrógrada, 372
Condición de equilibrio químico, 380
Constante de Boltzmann, 39
— equilibrio químico, 383
— Stefan-Boltzmann, 202
Contacto de fases del disolvente, 337
Correlación de las fluctuaciones, 438
— — gas perfecto, 445
— — tiempo, 452
— temporal de las fluctuaciones, varias magnitudes, 468
Cristales, simetría de, 496
— tensión superficial de, 563
Cuantos acústicos, 227
Cuasiimpulso del electrón, 250
Cuasipartícula, masa efectiva, 244
Cuerpos condensados, 208
— de gran masa, equilibrio, 398
— en rotación, 85
— — distribución de Gibbs, 120
— en un campo exterior, equilibrio de, 84
— en un medio exterior, trabajo máximo, 67
— gravitante, energía, 406
Curvas de equilibrio, 363
- Debye, fórmula de interpolación, 216
Debye-Hückel, radio de, 276
Debye, temperatura de, 218
Densidad, desarrollo en potencias, 267
Desarrollo en potencias de \hbar , 112
— — de la densidad, 267
Desigualdades termodinámicas, 71
— — en las disoluciones, 359
Desprendimiento de calor en la disolución, 343
Diagramas de estado, ejemplos, 370
Dielectrinos sólidos, espectro electrónico, 255
Dilatación térmica de los sólidos, 220
Discontinuidad de la capacidad calorífica, 527
Disolución concentradas, tensión de vapor, 356

- — — desprendimiento de calor, 343
- punto crítico, 362
- Disoluciones**, 331
 - desigualdades termodinámicas, 359
 - diluidas, 334
 - electrólitos fuertes, 348
 - — — tensión superficial, 570
 - fluctuaciones, 436
 - tensión superficial, 568
- Disolvente**, contacto de fases, 337
- Distribución de Boltzmann**, 128
 - en estadística clásica, 130
 - de Bose, 176, 177
 - de Fermi, 176
 - de Gauss, 414
 - — para varias magnitudes, 417
 - de Gibbs, 91
 - — — cuando varía el número de partículas, 122
 - — energía libre, 104
 - — para cuerpos en rotación, 120
 - — relaciones termodinámicas, 125
 - de Maxwell, 94
 - de Plank, 199
 - de probabilidades para un oscilador, 100
 - estadística, 1
 - — en la estadística cuántica, 22
- Dulong y Petit**, ley de, 214
- Ecuación de estado**, 57
 - de la materia a grandes densidades, 394
 - — de un gas perfecto, 140
 - de Van der Waals, 272
 - reducida de Van der Waals, 330
- Elementos de simetría de una red cristalina**, 501
- Energía de un cuerpo gravitante**, 406
 - libre, 53
 - — de un gas perfecto de Boltzmann, 139
 - — en la distribución de Gibbs, 104
- Entalpía**, 52
- Entropía**, 25
 - ley de crecimiento, 32
- Espacio de las fases**, 2
- Equilibrio de ionización**, 389
 - de las fases, condiciones, 313
 - de los cuerpos de gran masa, 398
 - de una esfera neutrónica, 409
 - de un cuerpo en un campo exterior, 84
 - químico, condición de, 380
 - — constante de, 383
 - respecto de la formación de pares, 391
- — de la substancia disuelta, 341
- Escala termodinámica de temperaturas**, 61
- Esfera neutrónica**, equilibrio, 409
- Espectro de tipo Bose**, 229
 - — Fermi, 240
 - electrónico de los dieléctricos sólidos, 255
 - — de los metales, 247
- Estadística clásica**, distribución de Boltzmann, 130
- cuántica, distribución, 22
- de Bose, 178
- Excitones**, 256
- Fases en equilibrio**, 313
- Fase de primera especie**, cambios, 523
- de segunda especie, cambios, 522
 - — — (en una red bidimensional), 548
 - — — variación de la simetría en un cambio, 533
- Fedorov**, E. S., 512
- Fermi**, distribución de, 176
- Física estadística, principios fundamentales**, 1
- Fluctuación cuadrática media**, 8
 - relativa, 9
- Fluctuaciones**, 414
 - correlación de, 438
 - de la curvatura de las moléculas largas, 585
 - de las magnitudes termodinámicas fundamentales, 422
 - en el punto crítico, 441
 - en las disoluciones, 436
 - en un gas perfecto, 430
 - no termodinámicas de una magnitud, 482
 - — de varias magnitudes, 488
 - termodinámicas, 454
- Fonones**, 223
- Formación de núcleos en los cambios de fase**, 580
- Fórmula de Boltzmann**, 132
 - de Clapeyron-Clausius, 318
 - de interpolación, 269
 - — de Debye, 216
 - de Plank, 200
 - de Poisson, 433
 - de Rayleigh-Jeans, 201
 - de Van der Waals, 269
 - de Wien, 201
- Frenkel**, J., 585
- Fuerzas de Van der Waals**, 578

- Función disipativa, 464
 Furzov, V., 445
- Galanin, A., 445
 Gas de Bose «casi perfecto» degenerado,
 — 284
 — — degenerado, 195
 — de Fermi, «casi perfecto» degenerado
 con atracción entre partículas, 300
 — — — — con repulsión entre partícu-
 las, 293
 — diatómico con moléculas de átomos idén-
 ticos. Rotación de las moléculas, 163
 — — Influencia del momento cinético elec-
 trónico, 170
 — — Vibraciones de los átomos, 166
 — electrónico degenerado, 185
 — — — capacidad calorífica, 188
 — — — relativista, 192
 — monoatómico, influencia del momento
 cinético electrónico, 156
 — perfecto, 128
 — — con capacidad calorífica constante,
 144
 — — correlación de las fluctuaciones, 445
 — — de Boltzmann, energía libre, 139
 — — ecuación de estado, 140
 — — fluctuaciones, 430
 — — monoatómico, 153
 — — no en equilibrio, 136
 — poliatómico, 172
 — totalmente ionizado, 274
 — y líquido, disoluciones, 376
- Gases de Bose de partículas elementales,
 181
 — — no en equilibrio, 179
 — de Fermi de partículas elementales, 181
 — — no en equilibrio, 179
 — diatómicos, con molécula de átomos
 distintos. Rotación de las moléculas, 159
 — reales, 261
 — — desviaciones respecto del carácter
 perfecto, 261
- Gauss, distribución de, 414
 Gibbs, distribución de, 91
 — regla de las fases, 333
 Gropper, 112
 Grüneisen, Ley de, 222
 Grupos espaciales, 511
 — — representaciones irreducibles, 516
- Herzberg, K., 355
- Humectación, 575
- Imposibilidad de la existencia de fases en
 sistemas unidimensionales, 590
 Independencia estadística, 6
 Índices de Miller, 515
 Influencia mutua de los solutos, 346
 Intersección de las curvas especiales de una
 superficie de equilibrio, 375
- Jalatnikov, I., 298
 Joule-Thomson, proceso de, 63
- Kirchhoff, Ley de, 205
- Landau, L., 497
 Le Chatelier, principio de, 74
 Ley de acción de las masas, 382
 — de crecimiento de la entropía, 32
 — de Dulong y Petit, 214
 — de equipartición, 150
 — de los estados correspondientes, 330
 — — independientes, 328
 — de Grüneisen, 222
 — de Kirchhoff, 205
 — de Pascal, 47
 Leyes estadísticas, 2
 Liouville, teorema de, 10
 Líquido cuántico, espectro de tipo Bose,
 229
 — — — — Fermi, 240
- Magnitudes termodinámicas, 37
 — — relación al número de partículas, 80
 — — relaciones entre derivadas, 56
 — — fundamentales, fluctuaciones, 422
 Materia a grandes densidades, ecuación de
 estado, 394
 — — — propiedades, 394
 Matriz estadística, 16
 Maxwell, distribución de, 94
 Mendeleev, D. I., 320
 Metales, espectro electrónico, 247
 Método de las funciones de correlación.
 277
 Mezcla de gases perfectos, 351
 — de isótopos, 353
 Miller, índice de, 515
 Moléculas, colisiones, 133
 — largas, fluctuaciones de la curvatura, 585
 Movimiento macroscópico, 40
- Nernst, teorema de, 78

- Onsager, L., 457, 570
 Ornstein, 441
 Oscilador, distribución de probabilidades, 100
 Partículas elementales, gases de Bose, 181
 — — — de Fermi, 181
 Pauli, principio de, 176
 Peierls, R., 497
 Perturbaciones, teoría termodinámica, 108
 Peso estadístico del sistema aislado, 29
 Plank, distribución de, 199
 — fórmula de, 200
 Poisson, adiabática de, 145
 — fórmula de, 433
 Potencial químico, 81
 — termodinámico, 53
 Presión, 46
 — osmótica, 336
 — superficial, 566
 Principio de Le Chatelier, 74
 — de Pauli, 176
 — de simetría de los coeficientes cinéticos, 459
 Principios fundamentales de la física estadística, 1
 Proceso adiabático, 42
 — Joule-Thomson, 63, 266
 Propiedades de la materia a grandes densidades, 394
 Punto crítico, 320
 — — de la disolución, 362
 — — fluctuaciones, 441
 — — propiedad de la materia cerca del, 323
 — — de transiciones de segunda especie, 546
 — — de inversión, 266
 Puntos aislados y críticos de transición continua, 546
 Radiación negra, 199
 Radio de Debye-Hückel, 276
 Rayleigh-Jeans, fórmula de, 201
 Reacciones químicas, 380
 Red de Bravais, 502
 — cristalina, elementos de simetría, 501
 — reciproca, 512
 Regla de las fases, 332
 — — de Gibbs, 333
 Relaciones termodinámicas a partir de la distribución de Gibbs, 125
 — — en el dominio relativista, 88
 Rendimiento, 66
 Representación idéntica del grupo, 535
 Representaciones irreducibles de los grupos espaciales, 516
 Rotones, 232
 Samaras, N., 570
 Shotky, 527
 Simetría de los coeficientes cinéticos, 458
 — de la configuración de las partículas en un cuerpo, 496
 — de los cristales, 496
 — en la orientación de las moléculas, 500
 Sistema cúbico, 507
 — hexagonal, 507
 — monoclínico, 506
 — rómbico, 506
 — romboédrico, 507
 — tetragonal, 507
 — triclinico, 505
 Sistemas cristalinos, 504
 — con diferentes partículas, 331
 Suma estadística, 105
 Sólidos, altas temperaturas, 213
 — bajas temperaturas, 208
 — dilatación térmica, 220
 Superfluídez, 234
 Stefan-Boltzmann, constante de, 202
 Superficie de equilibrio, intersección de curvas especiales, 375
 Superficies, 558
 Susceptibilidad generalizada, 473
 Teller, E., 355
 Temperatura, 37
 — absoluta, 38
 — de Debye, 218
 — de degeneración, 187
 Temperaturas, escalas termodinámicas, 61
 — negativas, 257
 Tensión superficial, 558
 — — coeficiente de, 558
 — — — efectivo, 576
 — — de cristales, 563
 — — de soluciones, 568
 — — — de electrólitos fuertes, 570
 — de vapor sobre una disolución concentrada, 356
 Teorema de Liouville, 10
 — de Nernst, 78
 — H de Boltzmann, 138
 Teoría termodinámica de perturbaciones, 108

- Tiempo de relajación, 6
Trabajo, 49
— máximo, 65
— — de un cuerpo en un medio exterior, 67

Uhlenbeck, 112, 280

Van der Waals, Ecuación, 272
— — ecuación reducida, 330

— — Fórmula, 269
— — fuerzas de, 578
Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie, 533

Wien, fórmula de, 201
Wigner, 112, 527
Wulf, G. V., 565

Zernike, 441