

FÍSICA TEÓRICA

FÍSICA,  
ESTADÍSTICA

LANDAU<sup>y</sup>LIFSHITZ

VOLÚMEN 5



L. D. LANDAU

E. M. LIFSHITZ

Academia de Ciencias, U. R. S. S.

# FÍSICA ESTADÍSTICA

Volumen 5

del

CURSO DE FÍSICA TEÓRICA



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México



*CURSO DE FÍSICA TEÓRICA*

**Volumen 5**

**FÍSICA ESTADÍSTICA**



## **DEL PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN**

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

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

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

1950.

L. LANDAU, E. LIFSHITZ



## **PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN**

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

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

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

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

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

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

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

Junio de 1964.

E. M. LIFSHITZ

## NOTA

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

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

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

R. ORTIZ FORNAGUERA

## NOTACIÓN

$\wedge$  sobre una letra denota un operador

### *Espacio de las fases*

$p, q$  = impulsos y coordenadas generalizados

$dpdq = dp_1dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s$  es un elemento de volumen del espacio de las fases ( $s$  = número de grados de libertad)

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

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

### *Magnitudes termodinámicas*

Temperatura  $T$

Volumen  $V$

Presión  $P$

Energía  $E$

Entropía  $S$

Entalpía  $W = E + PV$

Energía libre  $F = E - TS$

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

Potencial termodinámico  $\Omega = -PV$

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

Número de partículas  $N$

Potencial químico  $\mu$

Coeficiente de tensión superficial  $\alpha$

Área de una superficie de separación  $s$

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

## ÍNDICE DE MATERIAS

CAPÍTULO 1. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA .....	1
1 Distribución estadística .....	1
2 Independencia estadística .....	6
3 Teorema de Liouville .....	10
4 El papel de la energía .....	12
5 La matriz estadística .....	16
6 Distribución estadística en la estadística cuántica .....	22
7 Entropía .....	25
8 La ley de crecimiento de la entropía .....	32
 CAPÍTULO 2. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS .....	37
9 Temperatura .....	37
10 Movimiento macroscópico .....	40
11 El proceso adiabático .....	42
12 La presión .....	46
13 Trabajo y cantidad de calor .....	49
14 La entalpía .....	52
15 Energía libre y potencial termodinámico .....	53
16 Relaciones entre las derivadas de las magnitudes termodinámicas .....	56
17 Escala termodinámica de temperaturas .....	61
18 Proceso Joule-Thomson .....	63
19 Trabajo máximo .....	65
20 Trabajo máximo realizado por un cuerpo que se encuentra en un medio exterior .....	67
21 Desigualdades termodinámicas .....	71
22 Principio de Le Chatelier .....	74
23 Teorema de Nernst .....	78
24 Dependencia de las magnitudes termodinámicas con relación al número de partículas .....	80
25 Equilibrio de un cuerpo en un campo exterior .....	84
26 Cuerpo en rotación .....	85
27 Relaciones termodinámicas en el dominio relativista .....	88
 CAPÍTULO 3. LA DISTRIBUCIÓN DE GIBBS .....	91
28 La distribución de Gibbs .....	91
29 Distribución de Maxwell .....	94

## *Índice de materias*

30 Distribución de probabilidades para un oscilador .....	100
31 La energía libre en la distribución de Gibbs .....	104
32 Teoría termodinámica de perturbaciones .....	108
33 Desarrollo en potencias de $\hbar$ .....	112
34 La distribución de Gibbs para cuerpos en rotación .....	118
35 La distribución de Gibbs cuando varía el número de partículas .....	120
36 Deducción de las relaciones termodinámicas a partir de la distribución de Gibbs .....	123
CAPÍTULO 4. EL GAS PERFECTO .....	126
37 La distribución de Boltzmann .....	126
38 La distribución del Boltzmann en la estadística clásica .....	128
39 Colisiones de las moléculas .....	131
40 El gas perfecto no en equilibrio .....	133
41 Energía libre de un gas perfecto de Boltzmann .....	137
42 La ecuación de estado de un gas perfecto .....	138
43 Gas perfecto con capacidad calorífica constante .....	142
44 Ley de equipartición .....	148
45 Gas perfecto monoatómico .....	151
46 Gas monoatómico. Influencia del momento cinético electrónico .....	154
47 Gases diatómicos con moléculas de átomos distintos. Rotación de las moléculas .....	157
48 Gas diatómico con moléculas de átomos idénticos. Rotación de las moléculas .....	161
49 Gas diatómico. Vibraciones de los átomos .....	164
50 Gas diatómico. Influencia del momento cinético electrónico .....	168
51 Gas poliatómico .....	170
CAPÍTULO 5. LAS DISTRIBUCIONES DE FERMI Y DE BOSE .....	174
52 La distribución de Fermi .....	174
53 La distribución de Bose .....	175
54 Gases de Fermi y de Bose no en equilibrio .....	177
55 Gases de Fermi y de Bose de partículas elementales .....	179
56 El gas electrónico degenerado .....	183
57 Capacidad calorífica de un gas electrónico degenerado .....	186
58 Gas electrónico degenerado relativista .....	190
59 Gas de Bose degenerado .....	193
60 La radiación negra .....	197
CAPÍTULO 6. CUERPOS CONDENSADOS .....	206
61 Los sólidos. Bajas temperaturas .....	206
62 Los sólidos. Altas temperaturas .....	211

## *Índice de materias*

63	Fórmula de interpolación de Debye .....	214
64	Dilatación térmica de los sólidos .....	218
65	Fonones .....	221
66	El líquido cuántico. Espectro de tipo Bose .....	227
67	Superfluidez .....	232
68	El líquido cuántico. Espectro de tipo Fermi .....	238
69	El espectro electrónico de los metales .....	245
70	Espectro electrónico de los dieléctricos sólidos .....	253
71	Temperaturas negativas .....	255
CAPÍTULO 7. GASES REALES .....		259
72	Desviaciones de los gases respecto del carácter perfecto .....	259
73	Desarrollo en potencias de la densidad .....	265
74	Fórmula de Van der Waals .....	267
75	Gas totalmente ionizado .....	272
76	Método de las funciones de correlación .....	275
77	El cálculo del coeficiente del virial en mecánica cuántica .....	278
78	Gas de Bose «casi perfecto» degenerado .....	282
79	Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con repulsión entre las partículas .....	291
80	Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con atracción entre partículas .....	298
CAPÍTULO 8. FASES EN EQUILIBRIO .....		311
81	Condiciones de equilibrio de las fases .....	311
82	Fórmula de Clapeyron-Clausius .....	316
83	El punto crítico .....	318
84	Propiedades de la materia cerca del punto crítico .....	321
85	Ley de los estados correspondientes .....	326
CAPÍTULO 9. DISOLUCIONES .....		329
86	Sistemas con diferentes partículas .....	329
87	Regla de las fases .....	330
88	Disoluciones diluidas .....	332
89	Presión osmótica .....	334
90	Contacto de fases del disolvente .....	335
91	Equilibrio respecto de la substancia disuelta .....	339
92	Desprendimiento de calor y variación de volumen en la disolución .....	341
93	Influencia mutua de los solutos .....	344
94	Disoluciones de electrolitos fuertes .....	346
95	Mezcla de gases perfectos .....	349
96	Mezcla de isótopos .....	351
97	Tensión de vapor sobre una disolución concentrada .....	354
98	Desigualdades termodinámicas en las disoluciones .....	357

## *Índice de materias*

99	Curvas de equilibrio .....	361
100	Ejemplos de diagramas de estado .....	368
101	Intersección de las curvas especiales de una superficie de equilibrio .....	373
102	Gas y líquido .....	374
<b>CAPÍTULO 10. REACCIONES QUÍMICAS .....</b>		<b>378</b>
103	Condición de equilibrio químico .....	378
104	Ley de acción de las masas .....	380
105	Calor de reacción .....	383
106	Equilibrio de ionización .....	387
107	Equilibrio respecto de la formación de pares .....	389
<b>CAPÍTULO 11. PROPIEDADES DE LA MATERIA A MUY GRANDES DENSIDADES .....</b>		<b>392</b>
108	Ecuación de estado de la materia a grandes densidades .....	392
109	Equilibrio de los cuerpos de gran masa .....	396
110	Energía de un cuerpo gravitante .....	404
111	Equilibrio de una esfera «neutrónica» .....	407
<b>CAPÍTULO 12. FLUCTUACIONES .....</b>		<b>412</b>
112	Distribución de Gauss .....	412
113	Distribución de Gauss para varias magnitudes .....	415
114	Fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales .....	420
115	Fluctuaciones en un gas perfecto .....	428
116	Fórmula de Poisson .....	431
117	Fluctuaciones en las disoluciones .....	434
118	Correlación de las fluctuaciones .....	436
119	Fluctuaciones en el punto crítico .....	439
120	Correlación de las fluctuaciones en un gas perfecto .....	443
121	Correlación de las fluctuaciones en el tiempo .....	450
122	Simetría de los coeficientes cinéticos .....	456
123	La función disipativa .....	462
124	Correlación temporal de las fluctuaciones de varias magnitudes .....	466
125	Susceptibilidad generalizada .....	471
126	Fluctuaciones no termodinámicas de una magnitud .....	480
127	Fluctuaciones no termodinámicas de varias magnitudes .....	486
<b>CAPÍTULO 13. LA SIMETRÍA DE LOS CRISTALES .....</b>		<b>494</b>
128	Simetría de la configuración de las partículas en un cuerpo .....	494
129	Simetría en la orientación de las moléculas .....	498
130	Elementos de simetría de una red cristalina .....	499
131	Red de Bravais .....	500
132	Sistemas cristalinos .....	502
133	Clases cristalográficas .....	506

*Índice de materias*

134	Grupos espaciales .....	509
135	Red recíproca .....	510
136	Representaciones irreducibles de los grupos espaciales .....	514
<b>CAPÍTULO 14. CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDA ESPECIE .....</b>		<b>520</b>
137	Cambios de fase de segunda especie .....	520
138	Discontinuidad de la capacidad calorífica .....	525
139	Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie .....	531
140	Puntos aislados y críticos de transición continua .....	544
141	Cambio de fase de segunda especie en una red bidimensional .....	546
<b>CAPÍTULO 15. SUPERFICIES .....</b>		<b>556</b>
142	Tensión superficial .....	556
143	Tensión superficial de los cristales .....	561
144	Presión superficial .....	564
145	Tensión superficial de las disoluciones .....	566
146	Tensión superficial de las disoluciones de electrólitos fuertes .....	568
147	Adsorción .....	570
148	Humectación .....	573
149	Ángulo de contacto .....	576
150	Formación de núcleos en los cambios de fase .....	578
151	Fluctuaciones de la curvatura de las moléculas largas .....	583
152	Imposibilidad de la existencia de fases en sistemas unidimensionales .....	588
<b>ÍNDICE .....</b>		<b>591</b>



## CAPÍTULO 1

### PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA

#### § 1. Distribución estadística

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}. \quad (1.1)$$

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

Pasando a un elemento infinitesimal de dicho espacio \*\*

$$dq dp = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s, \quad (1.2)$$

podemos introducir la probabilidad  $dw$  de los estados que se representan por puntos

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

\*\* En lo que sigue convendremos en designar mediante  $dp$  y  $dq$  el producto de las diferenciales de los impulsos y de las coordenadas del sistema, respectivamente.

en este elemento, es decir, la probabilidad de que las coordenadas  $q_i$  y los impulsos  $p_i$  tomen valores que pertenecen a los intervalos infinitesimales dados entre  $q_i$ ,  $p_i$  y  $q_i + dq_i$ ,  $p_i + dp_i$ . Esta probabilidad  $dw$  se puede escribir en la forma

$$dw = \varrho(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n) dp dq, \quad (1.3)$$

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

$$\int \varrho dp dq = 1 \quad (1.4)$$

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

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

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

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

$$\bar{f} = \int f(p, q) \varrho(p, q) \, dp dq, \quad (1.5)$$

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

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

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) \, dt \quad (1.6)$$

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

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

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

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

más complicado y mayor es el cuerpo de que se trata. En términos de la distribución estadística podemos decir que si mediante la función  $\varrho(p, q)$  se construye la función de distribución de probabilidades de los diferentes valores de la magnitud  $f(p, q)$ , esta función presentará un máximo extraordinariamente pronunciado para  $f=f_0$ , siendo tan sólo apreciablemente distinta de cero en la inmediata vecindad del punto correspondiente a dicho máximo.

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

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

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

## § 2. Independencia estadística

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

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

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

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

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

$$\rho_{12} d\rho^{(12)}dq^{(12)} = \rho_1 d\rho^{(1)}dq^{(1)} \cdot \rho_2 d\rho^{(2)}dq^{(2)},$$

o bien

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2, \quad (2.1)$$

donde  $\rho_{12}$  es la distribución estadística del subsistema compuesto y  $\rho_1, \rho_2$  son las funciones distribución de los subsistemas individuales; una relación análoga se puede escribir también para el conjunto de varios subsistemas \*.

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

---

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

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

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

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 \cdot \bar{f}_2. \quad (2.2)$$

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

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

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

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

de donde

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

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

La razón

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

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

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

Sea  $f$  una de estas magnitudes aditivas. Descompongamos mentalmente el cuerpo considerado en un número grande,  $N$ , de partes pequeñas aproximadamente iguales.

Entonces  $\bar{f} = \sum_{i=1}^N f_i$ , donde las magnitudes  $f_i$  corresponden a las diferentes partes; lo mismo vale también para el valor medio

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

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

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

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

$$\overline{\Delta f_i \cdot \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k)$$

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

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

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

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

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

### § 3. Teorema de Liouville

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

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Desarrollando las derivadas, se tiene:

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

Escribiendo las ecuaciones de la mecánica en la forma hamiltoniana

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

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

$$\frac{\partial \dot{q}_t}{\partial q_t} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_t \partial p_t} = -\frac{\partial \dot{p}_t}{\partial p_t}.$$

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

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{t=1}^s \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_t} \dot{q}_t + \frac{\partial \rho}{\partial p_t} \dot{p}_t \right) = 0. \quad (3.2)$$

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

#### § 4. El papel de la energía

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

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

$$\ln \varrho_{12} = \ln \varrho_1 + \ln \varrho_2, \quad (4.1)$$

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

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

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

con coeficientes constantes  $\alpha_a$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , donde  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , deben ser los mismos para todos los subsistemas del sistema aislado en cuestión.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) \quad (4.5)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 5. La matriz estadística

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

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

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

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

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

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

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

Pero es que, junto a esto, existe otra causa profunda por la cual un cuerpo macroscópico no puede, de hecho, encontrarse en un estado estacionario. Como se sabe por mecánica cuántica, el estado de un sistema cuántico descrito por una cierta función de onda resulta de un cierto proceso de interacción de este sistema con otro sistema que obedece con precisión suficiente a la mecánica clásica. La formación de un estado estacionario presenta en tal caso propiedades especiales. Es necesario distinguir aquí entre el valor de la energía del sistema antes de la interacción,  $E$ , y la energía,  $E'$ , del estado que resulta de la interacción. Como es sabido \*\*, las imprecisiones  $\Delta E$  y  $\Delta E'$  de las cantidades  $E$  y  $E'$  están ligadas con la duración  $\Delta t$  del proceso de interacción por la relación

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

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

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

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

\*\* Véase *Mecánica cuántica*, § 44.

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

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

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

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

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

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

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 14.

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (5.1)$$

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

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

donde

$$f_{nm} = \int \psi_n^* f \psi_m dq \quad (5.3)$$

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

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

$$\bar{f} = \sum_m \sum_n w_{mn} f_{nm}. \quad (5.4)$$

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

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

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

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

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

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

\*\* Véase *Mecánica cuántica*, § 12.

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

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

$$w_n = w_{nn} > 0 \quad (5.6)$$

y satisfacen la condición de normalización

$$\text{Tr } \hat{w} = \sum_n w_n = 1 \quad (5.7)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Por lo tanto,

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

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

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n . dq. \quad (5.8)$$

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

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

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

donde  $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$ .

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

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

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

## § 6. Distribución estadística en la estadística cuántica

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

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

† Las funciones  $\psi_p$  se suponen normalizadas respecto de la función  $\delta$  de todos los impulsos.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn}; \quad (6.3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (6.5)$$

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

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

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

### § 7. Entropía

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

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

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

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

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

y la distribución de probabilidades en energía será:

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

### La condición de normalización

$$\int W(E) dE = 1$$

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

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

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

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

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

donde

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E \quad (7.4)$$

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

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

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

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

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

---

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 48.

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

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

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

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

$$S = \ln \Delta\Gamma \quad (7.7)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n; \quad (7.10)$$

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

$$S = -\text{Tr}(\hat{w} \ln \hat{w}). \quad (7.11)$$

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

$$S = -\overline{\ln[(2\pi\hbar)^s \varrho]} = -\int \varrho \ln[(2\pi\hbar)^s \varrho] d\varrho dq. \quad (7.12)$$

---

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

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

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \quad (7.13)$$

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

$$S = \sum_a S_a, \quad (7.14)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

donde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 8. La ley de crecimiento de la entropía

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<sup>†</sup> Véase también *Mecánica cuántica*, § 7.

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

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

---

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

## CAPÍTULO 2

### MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

#### § 9. Temperatura

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

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

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

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

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

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

de donde

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

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

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

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (9.1)$$

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

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

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

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

Dado que la energía total se conserva, se tendrá

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

de modo que

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1 eV = 11606 grados.

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

$$T \rightarrow kT, \quad S \rightarrow \frac{S}{k} \quad (9.3)$$

### § 10. Movimiento macroscópico

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

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

$$S = \sum_a S_a \left( E_a - \frac{\mathbf{P}_a^2}{2M_a} \right). \quad (10.1)$$

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

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a] = \text{const}. \quad (10.2)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

o bien

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

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

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

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

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

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

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

---

\* La temperatura  $T = 0$  (el cero absoluto) se encuentra en la escala de Celsius a  $-273,15^\circ\text{C}$ .

### § 11. El proceso adiabático

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

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

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

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

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

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

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

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

de donde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

\*\* Véase *Mecánica*, § 40.

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

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

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

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

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

Comparando (11.1) con (11.2), encontramos:

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

Esta es precisamente la fórmula buscada. Dicha fórmula permite calcular, siguiendo un método termodinámico, los valores medios (respecto de una distribución estadística de equilibrio) de las magnitudes de la forma  $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ . Tales magnitudes

se encuentran a cada paso en el estudio de las propiedades de los cuerpos macroscópicos, por lo que la fórmula (11.3) representa en estadística un papel muy importante. Entre ellas figuran el cálculo de diferentes fuerzas que actúan sobre un cuerpo (siendo los parámetros  $\lambda$  las coordenadas de una u otra parte del mismo; véase en el párrafo siguiente el caso de la presión), el cálculo del momento magnético o eléctrico de los cuerpos (caso en que los parámetros  $\lambda$  son la intensidad del campo magnético o del campo eléctrico), etc.

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

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

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

### § 12. La presión

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Esta magnitud se llama *presión*.

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

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

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

$$dE = T dS - P dV. \quad (12.3)$$

Esta es una de las más importantes relaciones termodinámicas.

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

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

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

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

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV,$$

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

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

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

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

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

### § 13. Trabajo y cantidad de calor

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

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

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

$$\frac{dR}{dt} = -P \frac{dV}{dt} \quad (13.1)$$

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

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

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

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

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \quad (13.2)$$

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

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

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

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} - P \frac{dV}{dt}. \quad (13.3)$$

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

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

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

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}. \quad (13.4)$$

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

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

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

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

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

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

---

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

validez de la desigualdad

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (13.7)$$

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

$$\delta Q < T \delta S. \quad (13.8)$$

#### § 14. La entalpía

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

$$dQ = d(E+PV) = dW. \quad (14.1)$$

de una cierta magnitud

$$W = E+PV \quad (14.2)$$

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

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

$$dW = T dS + V dP. \quad (14.3)$$

De aquí resulta que

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

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

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

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

$$W = \text{const}, \quad (14.5)$$

es decir, en ellos se conserva la entalpía.

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

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

en la forma

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

Para la capacidad calorífica  $C_p$  se tiene, análogamente:

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

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

## § 15. Energía libre y potencial termodinámico

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

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

o bien

$$dR = dF \quad (15.1)$$

donde

$$F = E - TS \quad (15.2)$$

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

Determinemos la diferencial de la energía libre.

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

$$dF = -S dT - P dV. \quad (15.3)$$

De aquí se siguen las igualdades evidentes

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

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

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

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

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

$$d\Phi = -S dT + V dP, \quad (15.6)$$

donde se ha introducido la nueva magnitud

$$\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS, \quad (15.7)$$

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

De (15.6) se deducen, evidentemente, las igualdades

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

La entalpía se expresa en función de  $\Phi$  de manera análoga a como  $E$  se expresa en función de  $F$ :

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

---

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

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

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (15.10)$$

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

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

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

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

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

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

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

La energía libre y el potencial termodinámico poseen una propiedad muy importante que determina el sentido en que varían en diferentes procesos irreversibles.

Partamos de la desigualdad (13.7); substituyendo en ella  $\frac{dQ}{dt}$  por (13.3), obtendremos:

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (15.13)$$

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

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

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

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

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0, \quad (15.15)$$

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

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

#### PROBLEMA

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

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

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

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

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

#### § 16. Relaciones entre las derivadas de las magnitudes termodinámicas

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

---

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

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

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

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

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

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

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

De manera análoga se encuentra la fórmula

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

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

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

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

Tenemos:

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

o bien

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

De manera análoga

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

o bien

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

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

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

o bien, substituyendo (16.3):

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

Análogamente se pueden hallar las siguientes fórmulas:

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

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

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

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

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

Escribamos:

$$\begin{aligned} C_v &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \\ &= T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \\ &= C_p - T \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \end{aligned}$$

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

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

que posee las siguientes propiedades evidentes:

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

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

Además, se cumplen las siguientes relaciones:

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

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right) = \frac{\partial \left( \frac{du}{dt}, v \right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial \left( u, \frac{dv}{dt} \right)}{\partial(x, y)}. \quad (\text{V})$$

Substituyendo aquí (16.4), obtenemos la fórmula buscada:

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

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

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

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

$$C_p > C_v. \quad (16.11)$$

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

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

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

o bien, substituyendo (16.3) :

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

De manera análoga se encuentra la fórmula

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

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

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

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

o bien

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

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

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

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

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

### § 17. Escala termodinámica de temperaturas

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

---

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

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

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

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

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

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

Se tiene entonces:

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

o bien

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

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

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

### § 18. Proceso Joule-Thomson

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

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

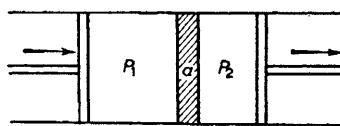


FIG. 1

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

$$E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

es decir,

$$E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$$

o bien

$$W_1 = W_2. \quad (18.1)$$

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

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

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

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

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

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

El cambio de entropía viene determinado por la derivada  $(\partial S/\partial P)_W$ . De la relación  $dW = T dS + V dP$ , escrita en la forma

$$dS = \frac{dW}{T} - \frac{V}{T} dP,$$

se sigue:

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

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

Unas palabras acerca del proceso que consiste en que un gas, que se encuentra inicialmente en uno de dos recipientes que se comunican, se expande en el segundo; este proceso, claro está, no es estacionario y las presiones en ambos recipientes cambian hasta que se igualan entre sí. En una expansión de este tipo del gas en el vacío, se conserva su energía  $E$ . Si, como resultado de la expansión, el volumen total cambia sólo muy poco, la variación de la temperatura se determina

por la derivada  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$ . Pasando en esta derivada a las variables independientes  $V$ ,  $T$ , obtenemos la fórmula

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

Para la variación de la entropía se tiene:

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

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

### § 19. Trabajo máximo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

o bien

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

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

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (19.2)$$

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

$$n = \frac{\eta}{\eta_{\max}}. \quad (19.3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$R \geq \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \quad (20.1)$$

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

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) \quad (20.2)$$

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

$$|R|_{\max} = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V) \quad (20.3)$$

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

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

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV. \quad (20.4)$$

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

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

$$R_{\min} = \Delta F \quad (20.5)$$

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

$$R_{\min} = \Delta\Phi \quad (20.6)$$

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

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

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

$$\Delta(E - T_0S + P_0V) < 0. \quad (20.7)$$

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

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

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

$$S_t = S_t(E_t).$$

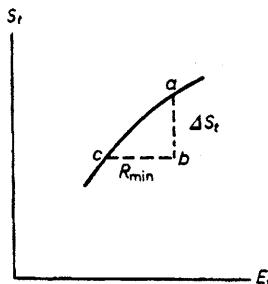


FIG. 2

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

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

$$\Delta S_t = -\frac{dS_t(E_t)}{dE_t} R_{\min},$$

Pero la derivada  $\frac{dE_t}{dS_t}$  es la temperatura de equilibrio del sistema, es decir, la temperatura del medio  $T_0$ . Así, pues,

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

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

### § 21. Desigualdades termodinámicas

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

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

$$E - T_0 S + P_0 V$$

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

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

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \quad (21.1)$$

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

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

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

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

---

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

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 > 0. \quad (21.2)$$

Como es sabido, para que esta desigualdad se cumpla cualesquiera que sean  $\delta S$  y  $\delta V$  es necesario que se cumplan las dos condiciones \*:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \quad (21.3)$$

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

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

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

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

$$C_V > 0, \quad (21.5)$$

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

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

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

o bien

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

Pasando a las variables  $T$  y  $V$ , se tiene:

---

\* El caso particular para el que en (21.4) vale el signo de igualdad, se considerará más adelante, en el § 84.

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

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

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

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

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

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

$$C_p > 0 \quad (21.7)$$

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

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

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

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

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

## § 22. Principio de Le Chatelier

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

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

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

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

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

Introduzcamos las notaciones

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \quad (22.1)$$

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

ello, además de las condiciones

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad (22.2)$$

deben cumplirse también las desigualdades

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

siendo, además,

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

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

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

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

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

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

Comparemos ambos valores de  $\Delta X$ . Utilizando las propiedades de los jacobianos, tenemos:

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

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

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

o bien

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

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

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

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

Aclaremos esto con ejemplos.

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

$$X = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, \quad Y = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \quad (22.7)$$

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

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV;$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P},$$

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

$$C_P > C_V > 0.$$

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

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

resultado éste también conocido.

### § 23. Teorema de Nernst

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

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

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

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

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

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

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

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

---

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

forma

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

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

Además, tiende a cero el coeficiente de dilatación térmica

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

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

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

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

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

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

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

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

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23.5)$$

La fórmula análoga para la entalpía se escribe:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p dT, \quad (23.6)$$

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

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23.7)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Phi = Nf(P, T). \quad (24.4)$$

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

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (24.5)$$

donde representamos por  $\mu$  la derivada parcial

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

La magnitud  $\mu$  se llama *potencial químico* del cuerpo. Análogamente, tenemos ahora

$$dW = T dS + V dP + \mu dN \quad (24.7)$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad (24.8)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN \quad (24.9)$$

con la misma  $\mu$ . De estas fórmulas se sigue que

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

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

Derivando  $\Phi$ , escrito en la forma (24.4), encontramos que :

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

es decir,

$$\Phi = N\mu \quad (24.11)$$

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

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (24.12)$$

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

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

$$dF = -S dT + \mu dN.$$

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

$$\mu dN = d(\mu N) - N d\mu$$

y obtendremos:

$$d(F - \mu N) = -S dT - N d\mu,$$

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

$$\Omega = -PV. \quad (24.13)$$

siendo

$$d\Omega = -S dT - N d\mu. \quad (24.14)$$

El número de partículas se obtiene derivando  $\Omega$  respecto del potencial químico a temperatura y volumen constantes:

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (24.15)$$

De manera análoga a como se demostró la igualdad entre sí de las pequeñas variaciones de  $E$ ,  $W$ ,  $F$  y  $\Phi$  (cuando se mantienen constantes los correspondientes pares de magnitudes, véase (15.12)), es fácil probar que la variación  $(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$ , para  $T$ ,  $\mu$ ,  $V$  constantes, posee la misma propiedad. Con otras palabras,

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta W)_{S,P,N} = (\delta\Omega)_{T,\mu,V}. \quad (24.16)$$

Finalmente, análogamente a como se procedió en los §§ 15 y 20 para la energía libre y el potencial termodinámico, cabe demostrar que el trabajo en un proceso reversible que tiene lugar para  $T$ ,  $V$  y  $\mu$  constantes es igual a la variación del potencial  $\Omega$ . En un estado de equilibrio térmico, el potencial  $\Omega$  posee un valor mínimo respecto de toda variación del estado para  $T$ ,  $V$ ,  $\mu$  constantes.

#### PROBLEMA

Hallar la expresión de la capacidad calorífica  $C_v$  en función de las variables  $T$ ,  $\mu$  y  $V$ .

*Solución.* Transformemos la derivada  $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$  pasando a las variables  $T$ ,  $V$ ,  $\mu$ , para lo que escribiremos (considerando siempre constante  $V$ ):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)}}{\frac{\partial(T, N)}{\partial(T, \mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}$$

$$\text{Pero } \left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T = -\frac{\partial^2\Omega}{\partial T\partial\mu} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu; \text{ por lo tanto}$$

$$C_v = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T} \right\}.$$

### § 25. Equilibrio de un cuerpo en un campo exterior

Consideremos un cuerpo que se encuentra en un campo exterior constante (en el tiempo). Las diferentes partes del primero se encuentran en diferentes condiciones, por lo que el cuerpo no será homogéneo. Una de las condiciones de equilibrio del mismo es, por lo visto antes, la constancia de la temperatura en todo él; la presión, en cambio, será ahora diferente en los diferentes puntos.

Para deducir una segunda condición de equilibrio, sepáremos del cuerpo dos volúmenes en contacto e impongamos la condición de que sea máxima su entropía  $S = S_1 + S_2$ , manteniendo constante el estado de las restantes partes del cuerpo. Una de las condiciones necesarias para el máximo es la anulación de la derivada  $\frac{\partial S}{\partial N_1}$ . Dado que el número total de partículas  $N_1 + N_2$  en las dos partes dadas del cuerpo se considera constante, tenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Pero de la igualdad  $dE = T dS + \mu dN$ , escrita en la forma

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN,$$

se deduce que la derivada  $\frac{\partial S}{\partial N}$  (para  $E$  y  $T$  constantes) es igual a  $-\mu/T$ . Tenemos así:  $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$ . Pero en el equilibrio es  $T_1 = T_2$ , de modo que también  $\mu_1 = \mu_2$ . Por consiguiente, llegamos al resultado de que en el equilibrio en un campo exterior, además de la constancia de la temperatura, debe cumplirse la condición

$$\mu = \text{const}, \quad (25.1)$$

es decir, los potenciales químicos de todas las partes del cuerpo deben ser iguales entre sí. En todo esto el potencial químico de cada parte es función de su temperatura y de su presión, como también de los parámetros que determinan el campo exterior. Si éste no existe, de la constancia de  $\mu$  y  $T$  se sigue automáticamente que también la presión es constante.

En un campo gravitatorio, la energía potencial  $u$  de una molécula es función solamente de las coordenadas  $x, y, z$  de su centro de masas (y no depende de la distribución de los átomos en el interior de la misma). En este caso, la variación de las magnitudes termodinámicas del cuerpo se reduce a añadir a su energía la energía potencial de las moléculas en el campo. En particular, el potencial químico (el potencial termodinámico referido a una sola molécula) tomará la forma

$$\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$$

donde  $\mu_0(P, T)$  es el potencial químico en ausencia de campo. De esta manera, la condición de equilibrio en un campo gravitatorio se puede escribir en la forma

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{const.} \quad (25.2)$$

En particular, en un campo gravitatorio homogéneo será  $u = mgz$  ( $m$  es la masa de una molécula,  $g$  es la aceleración de la fuerza gravitatoria,  $z$  es la coordenada vertical). Derivando la igualdad (25.2) respecto de la coordenada  $z$  para temperatura constante, obtendremos

$$v dP = -mg dz,$$

donde  $v = \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T$  es el volumen específico. Para pequeñas variaciones de la presión,  $v$  se puede considerar constante. Introduciendo la densidad  $\varrho = m/v$  e integrando, se obtiene:

$$P = \text{const} - \varrho g z,$$

esto es, la fórmula ordinaria para la presión hidrostática en un líquido incompresible.

## § 26. Cuerpo en rotación

En un estado de equilibrio térmico, solamente es posible, conforme vimos en el § 10, un movimiento de translación uniforme y una rotación uniforme del cuerpo como un todo. Un movimiento de translación uniforme no exige ningún estudio especial, ya que, de acuerdo con el principio de relatividad de Galileo, no puede manifestarse en las propiedades mecánicas del cuerpo, y, por consiguiente, tampoco en las termodinámicas, y las magnitudes termodinámicas ligadas al mismo cambian tan sólo en el sentido de que a la energía se añade la energía cinética del cuerpo.

Consideremos un cuerpo en rotación uniforme con velocidad angular  $\boldsymbol{\Omega}$  en torno de un eje en reposo. Sea  $E(p, q)$  la energía del mismo en un sistema de coordenadas inmóvil y  $E'(p, q)$  la energía en un sistema de coordenadas que gira junto con el cuerpo. Como es sabido por mecánica, estas magnitudes están ligadas entre sí por la relación

$$E'(p, q) = E(p, q) - \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{M}(p, q) \quad (26.1)$$

donde  $\mathbf{M}(p, q)$  es el momento cinético del cuerpo \*.

---

\* Véase *Mecánica*, § 39. Aunque la demostración dada allí (fórmulas (39.13)) se basaba en la mecánica clásica, sin embargo, en la teoría cuántica las mismas relaciones exactamente son válidas para los operadores de las correspondientes magnitudes. Por consiguiente, todas las relaciones termodinámicas que se deducen a continuación son independientes de cuál sea la mecánica mediante la que se describe el movimiento de las partículas del cuerpo.

De esta manera, la energía  $E'(p, q)$  depende de la velocidad angular  $\Omega$  considerada como parámetro, siendo

$$\frac{\partial E'(p, q)}{\partial \Omega} = -\mathbf{M}(p, q).$$

Promediando esta igualdad según la distribución estadística y utilizando la fórmula (11.3), obtendremos:

$$\left( \frac{\partial E'}{\partial \Omega} \right)_S = -\mathbf{M}, \quad (26.2)$$

donde  $E' = \overline{E'(p, q)}$ ,  $\mathbf{M} = \overline{\mathbf{M}(p, q)}$  son los valores medios (termodinámicos) de la energía y del momento cinético del cuerpo.

Basándonos en esta relación, podemos escribir la diferencial de la energía del cuerpo en rotación, para un valor dado del volumen, en la forma

$$dE' = T dS - \mathbf{M} \cdot d\Omega. \quad (26.3)$$

Para la energía libre  $F' = E' - TS$  (en el sistema de coordenadas en rotación) tendremos, según esto,

$$dF' = -S dT - \mathbf{M} \cdot d\Omega. \quad (26.4)$$

Promediando la igualdad (26.1), resulta:

$$E' = E - \mathbf{M} \cdot \Omega. \quad (26.5)$$

Derivando esta igualdad y substituyendo (26.3), se obtiene la diferencial de la energía en el sistema de coordenadas inmóvil:

$$dE = T dS + \Omega \cdot d\mathbf{M}. \quad (26.6)$$

Para la energía libre  $F = E - TS$  tenemos, según esto,

$$dF = -S dT + \Omega \cdot d\mathbf{M}. \quad (26.7)$$

Así, pues, en estas relaciones la variable independiente es, no la velocidad angular, sino el momento cinético, de modo que

$$\Omega = \left( \frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}} \right)_S = \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}} \right)_T. \quad (26.8)$$

Como es sabido por mecánica, una rotación uniforme equivale, en cierto sentido,

a la aparición de dos campos de fuerza: el campo de las fuerzas centrífugas y el campo de las fuerzas de Coriolis. Las fuerzas centrífugas son proporcionales al tamaño del cuerpo (dependen de las distancias al eje de rotación); las fuerzas de Coriolis, en cambio, no dependen en modo alguno de las dimensiones del cuerpo. Gracias a esta circunstancia, la influencia de estas últimas sobre las propiedades termodinámicas de un cuerpo macroscópico en rotación es del todo despreciable comparada con la influencia de las primeras y, de ordinario, se puede prescindir por completo de ellas \*. Así, pues, la condición de equilibrio térmico de un cuerpo en rotación se obtiene, simplemente, substituyendo en (25.2), en vez de  $u(x, y, z)$ , la energía centrífuga de las partículas:

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{const} \quad (26.9)$$

donde  $\mu_0$  es el potencial químico del cuerpo en reposo,  $m$  la masa de una molécula y  $r$  la distancia al eje de rotación.

Por la misma razón se puede escribir la energía total  $E$  de un cuerpo en rotación como suma de su energía interna (que designaremos aquí por  $E_{\text{int}}$ ) y la energía cinética de rotación:

$$E = E_{\text{int}} + \frac{M^2}{2I} \quad (26.10)$$

donde  $I$  es el momento de inercia del cuerpo respecto del eje de rotación. No hay que perder de vista que la rotación, en general, cambia la distribución de las masas en el cuerpo, por lo que el momento de inercia y la energía interna del mismo dependerán, en general, de  $\Omega$  (o de  $M$ ). Tan sólo en el caso de una rotación suficientemente lenta, se pueden considerar constantes estas cantidades, es decir, independientes de  $\Omega$ .

Consideremos un sólido aislado, en rotación uniforme, con una distribución dada de masas en el mismo. Dado que la entropía del cuerpo es función de su energía interna, en este caso será

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

Como consecuencia de que el cuerpo se encuentra aislado, su energía y su momento cinético totales se conservan, mientras que la entropía debe poseer un valor máximo posible para los valores dados de  $M$  y  $E$ . Por lo tanto, llegamos a la conclusión de que la rotación uniforme del cuerpo tiene lugar en torno de un eje respecto del cual el momento de inercia toma un máximo valor posible. Resulta con ello auto-

---

\* Se puede demostrar que en la estadística clásica las fuerzas de Coriolis no influyen en absoluto en las propiedades estadísticas de un cuerpo — véase § 34.

máticamente que el eje de rotación es, en cualquier caso, un eje de inercia del cuerpo. Este último hecho, por lo demás, es evidente a priori: si el cuerpo gira en torno de un eje que no es uno de sus ejes de inercia, el eje de rotación, como es sabido por mecánica, se desplazará en el espacio (movimiento de precesión), es decir, la rotación no será uniforme y, por lo tanto, no corresponderá al equilibrio.

### § 27. Relaciones termodinámicas en el dominio relativista

La mecánica relativista conduce a toda una serie de modificaciones en las relaciones termodinámicas ordinarias. Consideraremos aquí aquellas que presentan un mayor interés.

Si el movimiento microscópico de las partículas que constituyen el cuerpo llega a ser relativista, las relaciones termodinámicas generales no cambian, pero la aplicación de la teoría de la relatividad a este caso permite obtener una importante desigualdad entre la presión y la energía del cuerpo:

$$P < \frac{E}{3V} \quad (27.1)$$

donde  $E$  es la energía del mismo, incluida la energía en reposo de las partículas que lo constituyen \*.

Un interés fundamental lo poseen las modificaciones que introduce la teoría general de la relatividad en las condiciones de equilibrio térmico al tener en cuenta el campo gravitatorio creado por el propio cuerpo. Consideremos un cuerpo macroscópico en reposo; claro está, su campo gravitatorio será constante. En un campo gravitatorio constante hay que distinguir entre la energía  $E_0$  de una parte cualquiera pequeña del mismo, energía que se conserva, y la energía  $E$  medida por un observador que se encuentra en el punto dado: estas dos magnitudes están ligadas entre sí por la relación \*\*

$$E_0 = E\sqrt{(-g_{00})},$$

donde  $g_{00}$  es la componente temporal del tensor métrico. Pero por el propio sentido de la demostración, desarrollada en el § 9, de la constancia de la temperatura en un cuerpo que se encuentra en equilibrio, es claro que lo que debe ser constante es la cantidad que se obtiene al derivar la entropía respecto de la energía  $E_0$  que se conserva. En cambio, la temperatura  $T$ , medida por el observador que se encuentra en un punto dado del espacio, se obtiene derivando la entropía respecto de la energía  $E$ , y, por consiguiente, esta temperatura será distinta en diferentes puntos del cuerpo.

Para deducir una relación cuantitativa observemos que la entropía, por el propio

\* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 35.

\*\* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 89 [fórmula (89.9) con  $v = 0$  y  $E = mc^2$ ].

significado de su definición, depende exclusivamente del estado interno del cuerpo, y, por ello, no varía cuando aparece un campo gravitatorio (en la medida en la que este campo no influye sobre los estados internos de aquél — condición que de hecho siempre se cumple). Por lo tanto, la derivada de la energía  $E_0$ , que se conserva, respecto de la entropía será igual a  $T\sqrt{-g_{00}}$  y, así, una de las condiciones de equilibrio térmico exige que sea constante en todo el cuerpo la magnitud

$$T\sqrt{(-g_{00})} = \text{const.} \quad (27.2)$$

De manera análoga se modifica la segunda condición de equilibrio — que impone la constancia del potencial químico. Éste se define como derivada de la energía respecto del número de partículas. Dado que, claro está, el campo gravitatorio no modifica dicho número, para el potencial químico, medido en cada punto dado, obtenemos la misma relación que para la temperatura:

$$\mu\sqrt{(-g_{00})} = \text{const.} \quad (27.3)$$

Obsérvese que las relaciones (27.2-3) se pueden escribir en la forma

$$T = \text{const} \frac{dx^0}{ds}, \quad \mu = \text{const} \frac{dx^0}{ds} \quad (27.4)$$

que permite considerar el cuerpo no sólo en el sistema de referencia en el que se encuentra en reposo, sino también en aquéllos respecto de los cuales se mueve (giando como un todo). En este caso, la derivada  $dx^0/ds$  debe tomarse a lo largo de la línea de universo descrita por el punto dado del cuerpo.

En un campo gravitatorio débil (newtoniano) se tiene  $g_{00} = -1 - \frac{2\phi}{c^2}$ , donde  $\phi$  es el potencial gravitatorio \*. Substituyendo esta expresión en (27.2) y extrayendo la raíz cuadrada, encontramos, dentro de la misma aproximación,

$$T = \text{const} \left( 1 - \frac{\phi}{c^2} \right). \quad (27.5)$$

Teniendo en cuenta que  $\phi < 0$ , resulta así que, en el equilibrio, la temperatura es mayor en aquellos puntos del cuerpo en los que es mayor  $|\phi|$ , es decir, en las regiones profundas del mismo. Al pasar al límite de la mecánica no relativista ( $c \rightarrow \infty$ ), (27.5) se transforma, como debía, en  $T = \text{const.}$

De manera análoga se puede transformar la condición (27.3), teniendo en cuenta, sin embargo, que el potencial químico relativista, en el paso al límite de la mecánica clásica, no se transforma directamente en la expresión ordinaria (no relativista) del potencial químico cuando no existe campo, expresión que designaremos aquí

\* Véase Teoría clásica de los campos, § 87.

por  $\mu_0$ , sino en  $\mu_0 + mc^2$ , donde  $mc^2$  es la energía en reposo de una partícula de las que forman el cuerpo. Tenemos por ello:

$$\mu\sqrt{(-g_{00})} \cong (\mu_0 + mc^2) \left(1 + \frac{\phi}{c^2}\right) \cong \mu_0 + mc^2 + m\phi,$$

de modo que la condición (27.3) se transforma en

$$\mu_0 + m\phi = \text{const},$$

que coincide, como debía ocurrir, con (25.2).

Finalmente, demostraremos una relación útil que es consecuencia directa de las condiciones (27.2) y (27.3). Dividiendo la una por la otra, encontramos que  $\mu/T = \text{const}$ , de donde se sigue:

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dT}{T}.$$

Por otra parte, de acuerdo con (24.12), para un volumen constante (igual a la unidad) tenemos:

$$dP = S dT + N d\mu$$

donde  $S$ ,  $N$  son la entropía y el número de partículas por unidad de volumen del cuerpo. Substituyendo aquí  $dT = \frac{T}{\mu} d\mu$  y observando que  $\mu N + ST = \Phi + ST = \epsilon + P$  ( $\epsilon$  es la energía referida a la unidad de volumen), encontramos la relación buscada \*:

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\epsilon + P}. \quad (27.6)$$

---

\* En el caso no relativista, esta relación se transforma en una identidad trivial: haciendo  $\mu \cong mc^2$ ,  $\epsilon \cong \rho c^2 \gg P$  ( $\rho$  es la densidad), obtenemos  $d\mu = v dP$  ( $v = m/\rho$  es el volumen referido a una partícula), como debía ser para  $T = \text{const}$ .

## CAPÍTULO 3

### LA DISTRIBUCIÓN DE GIBBS

#### § 28. La distribución de Gibbs

Pasemos ahora al problema, planteado en el capítulo 1, de hallar la función distribución para un cuerpo macroscópico arbitrario que constituye una pequeña parte (un subsistema) de un sistema aislado grande. El método más conveniente y general para abordar la resolución de este problema se basa en la aplicación de la distribución microcanónica a todo el sistema.

Separemos del sistema aislado el cuerpo que nos interesa y consideremos el sistema como constituido por dos partes: una, el cuerpo dado, y, otra, toda la región restante que, respecto del cuerpo, llamaremos *medio*.

La distribución microcanónica (6.6) se escribirá en la forma

$$dw = \text{const } \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma' \quad (28.1)$$

donde  $E$ ,  $d\Gamma$  y  $E'$ ,  $d\Gamma'$  se refieren, respectivamente, al cuerpo y al medio, y  $E^{(0)}$  es el valor dado de la energía del sistema aislado; a este valor debe ser igual la suma  $E + E'$  de las energías del cuerpo y del medio.

Nuestro objeto es hallar la probabilidad  $w_n$  de un estado de todo el sistema tal que, en él, el cuerpo dado se encuentra en determinado estado cuántico (con energía  $E_n$ ), es decir, en un estado descrito de manera microscópica. En cambio, no nos interesa en este caso el estado microscópico del medio, es decir, consideraremos que el medio se encuentra en cierto estado descrito macroscópicamente. Sea  $\Delta\Gamma'$  el peso estadístico del estado macroscópico del medio; designemos también por  $\Delta E'$  el intervalo de valores de la energía del mismo que corresponde al intervalo  $\Delta\Gamma'$  de estados cuánticos en el sentido indicado en el § 7.

Hallaremos la probabilidad buscada  $w_n$  substituyendo en (28.1)  $d\Gamma$  por la unidad, haciendo  $E = E_n$  e integrando respecto de  $\Gamma'$ :

$$w_n = \text{const} \int \delta(E_n + E' - E^{(0)}) d\Gamma'.$$

Sea  $\Gamma'(E')$  el número total de estados cuánticos del medio con una energía menor o igual a  $E'$ . Dado que el integrando depende sólo de  $E'$ , cabe pasar a la integración respecto de  $E'$ , escribiendo:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'.$$

Substituyamos la derivada  $\frac{d\Gamma'}{dE'}$  (cf. § 7) por la relación

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'},$$

donde  $S'(E')$  es la entropía del medio como función de su energía (también  $\Delta E'$  es, naturalmente, función de  $E'$ ). De esta manera,

$$w_n = \text{const} \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE'.$$

Gracias a la presencia de la función  $\delta$ , la integración se reduce a substituir  $E'$  por  $E^{(0)} - E_n$ , y obtenemos:

$$w_n = \text{const} \left( \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right)_{E' = E^{(0)} - E_n}. \quad (28.2)$$

Tengamos en cuenta ahora que, como consecuencia de que el cuerpo es pequeño, su energía  $E_n$  es pequeña comparada con  $E^{(0)}$ . La cantidad  $\Delta E'$  varía relativamente muy poco cuando el cambio de  $E'$  es insignificante; por ello, en la misma se puede hacer, simplemente,  $E' = E^{(0)}$ , con lo cual se transforma en una constante independiente de  $E_n$ . En cambio, en el factor exponencial  $e^{S'}$  hay que desarrollar  $S'(E^{(0)} - E_n)$  en potencias de  $E_n$ , conservando también el término lineal:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Pero la derivada de la entropía  $S'$  respecto de la energía no es sino el valor  $1/T$ , donde  $T$  es la temperatura del sistema (la temperatura del cuerpo y del medio es la misma, ya que se supone que el sistema se encuentra en equilibrio). De esta manera, obtenemos finalmente para  $w_n$  la siguiente expresión:

$$w_n = A e^{-E_n/T} \quad (28.3)$$

donde  $A$  es una constante de normalización independiente de  $E_n$ . Esta es una de

las fórmulas más importantes de la estadística; ella determina la distribución estadística de un cuerpo macroscópico cualquiera que es una parte relativamente pequeña de un gran sistema aislado. La distribución (28.3) se llama *distribución de Gibbs* o *distribución canónica* (fue descubierta por Gibbs, para la estadística clásica, en 1901).

La constante de normalización  $A$  se determina por la condición  $\sum w_n = 1$ , de donde

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T}. \quad (28.4)$$

El valor medio de cualquier magnitud física  $f$  propia del cuerpo en cuestión puede calcularse mediante la distribución de Gibbs de acuerdo con la fórmula

$$f = \sum w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}}. \quad (28.5)$$

En la estadística clásica, para la función distribución en el espacio de las fases se obtiene una expresión que corresponde exactamente a la fórmula (28.3):

$$\varrho(p, q) = A e^{-E(p, q)/T}, \quad (28.6)$$

donde  $E(p, q)$  es la energía del cuerpo como función de sus coordenadas e impulsos \*. La constante de normalización  $A$  se determina por la condición

$$\int \varrho dp dq = A \int e^{-E(p, q)/T} dp dq = 1. \quad (28.7)$$

Con frecuencia, en la práctica hay que considerar casos en que no todo el movimiento microscópico de las partículas es cuasiclásico, sino solamente el movimiento que corresponde a una parte de los grados de libertad, mientras que respecto de los demás grados el movimiento es un movimiento cuántico (así, por ejemplo, puede ser cuasiclásico el movimiento de translación de las moléculas para un carácter cuántico del movimiento intramolecular de los átomos). En tal caso, los niveles de energía del cuerpo se pueden escribir en forma de funciones de las coordenadas e impulsos «cuasiclásicos»:  $E_n = E_n(p, q)$ , donde  $n$  designa el conjunto de números cuánticos que determinan la «parte cuántica» del movimiento, respecto de la cual los valores  $p$  y  $q$  representan el papel de parámetros. La fórmula de la distribución de Gibbs se escribe entonces en la forma

\* Para evitar interpretaciones erróneas, recordaremos una vez más que  $w_n$  (o  $\varrho$ ) son funciones monótonas de la energía y no pueden en modo alguno presentar un máximo para  $E = \bar{E}$ . En  $E = \bar{E}$  presenta un máximo acentuado la función de distribución en energía, que se obtiene multiplicando  $w_n$  por  $\frac{d\Gamma(E)}{dE}$ .

$$dw_n(p, q) = Ae^{-E_n(p, q)/T} dp_{cl} dq_{cl} \quad (28.8)$$

donde  $dp_{cl} dq_{cl}$  es el producto de las diferenciales de las coordenadas y de los impulsos « cuasiclásicos ».

Finalmente, hay que hacer la siguiente observación acerca del conjunto de problemas para cuya resolución puede aplicarse la distribución de Gibbs. De ésta hemos hablado siempre como de la distribución estadística para un subsistema, que es lo que realmente es. Sin embargo, es muy importante el hecho de que esta misma distribución puede, con buenos resultados, aplicarse también a la determinación de las propiedades fundamentales estadísticas de los cuerpos aislados. En efecto, propiedades de un cuerpo tales como los valores de sus magnitudes termodinámicas, o las distribuciones de probabilidades para las coordenadas y velocidades de sus partículas individuales, no dependen, evidentemente, del hecho de que consideremos el cuerpo como aislado o como colocado en un termostato imaginario (§ 7). En este último caso, sin embargo, el cuerpo pasa a ser un « subsistema », y la distribución de Gibbs es aplicable al mismo literalmente. En realidad, al aplicar la distribución de Gibbs, la diferencia entre un cuerpo aislado y un cuerpo no aislado se manifiesta tan sólo cuando se estudia el problema, relativamente poco interesante, que plantean las fluctuaciones de la energía total del cuerpo. Para la fluctuación media de esta magnitud, la distribución de Gibbs da un valor diferente de cero, lo que para un cuerpo que se encuentra en un medio tiene un sentido real, mientras que para un cuerpo aislado este resultado es completamente ficticio, ya que la energía de un tal cuerpo es, por definición, constante, y no fluctúa.

La posibilidad de aplicar (en el sentido indicado) la distribución de Gibbs a los cuerpos aislados puede verse también teniendo en cuenta que, en esencia, difiere muy poco de la distribución microcanónica (a la vez que es incomparablemente más cómoda para efectuar los cálculos concretos). En efecto, la distribución microcanónica equivale, más o menos, a atribuir la misma probabilidad a todos los microestados del cuerpo que corresponden al valor dado de la energía. La distribución canónica, en cambio, está como « difuminada » en un cierto intervalo de valores de la energía, cuya amplitud (que es del orden de magnitud de la fluctuación media de la energía), sin embargo, es del todo despreciable para un cuerpo macroscópico.

### § 29. Distribución de Maxwell

La energía  $E(p, q)$  en la fórmula de la distribución de Gibbs de la estadística clásica puede representarse siempre como suma de dos partes — la energía cinética y la energía potencial. De ellas, la primera es una función cuadrática de los impulsos de los átomos \* y la segunda es una función de sus coordenadas cuya forma depende de la ley de interacción de las partículas dentro del cuerpo (y del campo exterior,

---

\* Se supone que las coordenadas utilizadas son cartesianas.

si existe). Si las energías cinética y potencial se representan por  $K(p)$  y  $U(q)$ , respectivamente, se tendrá  $E(p, q) = K(p) + U(q)$ , y la probabilidad  $dw = \varrho(p, q) dp dq$  se escribirá en la forma

$$dw = Ae^{-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}} dp dq,$$

es decir, se descompone en el producto de dos factores, uno de los cuales depende solamente de las coordenadas, y el otro, solamente de los impulsos. Esto significa que las probabilidades para los impulsos (o las velocidades) y para las coordenadas son independientes entre sí, en el sentido de que el imponer determinados valores a los impulsos no tiene ninguna influencia sobre las probabilidades de unos u otros valores de las coordenadas, y recíprocamente. De esta manera, la probabilidad de los diferentes valores de los impulsos se puede escribir en la forma

$$dw_p = ae^{-K(p)/T} dp \quad (29.1)$$

y la distribución de probabilidad para las coordenadas,

$$dw_q = be^{-U(q)/T} dq. \quad (29.2)$$

Dado que la suma de las probabilidades de todos los valores posibles de los impulsos (y lo mismo vale para las coordenadas) debe ser igual a la unidad, cada una de las probabilidades  $dw_p$  y  $dw_q$  debe estar normalizada, es decir, sus integrales para todos los valores posibles de los impulsos o de las coordenadas del cuerpo dado deben ser iguales a la unidad. Estas condiciones permiten determinar las constantes  $a$  y  $b$  en (29.1) y (29.2).

Pasemos al estudio de la distribución de probabilidades para los impulsos, subrayando una vez más el hecho, muy importante, de que en la estadística clásica dicha distribución no depende en modo alguno de la interacción mutua de las partículas del sistema o del tipo de campo exterior y, por consiguiente, la distribución puede expresarse en una forma útil para cuerpos cualesquiera \*.

La energía cinética de todo el cuerpo es igual a la suma de las energías cinéticas de cada uno de los átomos que se encuentran en él, y la probabilidad se descompone otra vez en un producto de factores, cada uno de los cuales depende de los impulsos de uno solo de estos átomos. Esto significa nuevamente que las probabilidades de los impulsos de los diferentes átomos son independientes entre sí, es decir, el impulso de uno de ellos no afecta en modo alguno a la probabilidad de los impulsos de todos los demás. Por ello cabe escribir la distribución de probabilidades para los impulsos de cada átomo por separado.

Para un átomo de masa  $m$  la energía cinética es igual a

---

\* Esta afirmación no es del todo correcta, hablando en general, en la estadística cuántica.

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

dónde  $p_x, p_y, p_z$  son las componentes cartesianas de su impulso, y la distribución de probabilidades tiene la forma

$$dw_p = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z.$$

La constante  $a$  se determina por la condición de normalización. Mediante la conocida fórmula

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

encontramos:

$$\begin{aligned} a \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z &= a \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mT} dp \right)^3 \\ &= a(2\pi m T)^{3/2} = 1. \end{aligned}$$

De aquí se sigue  $a = (2\pi m T)^{-3/2}$  y obtenemos finalmente la distribución de probabilidades para los impulsos en la forma

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi m T)^{3/2}} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mT} dp_x dp_y dp_z. \quad (29.3)$$

Pasando de los impulsos a las velocidades ( $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ), se puede escribir la distribución análoga para las velocidades:

$$dw_v = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2T} dv_x dv_y dv_z. \quad (29.4)$$

Esta es la llamada *distribución de Maxwell* (1860). Observemos que, de nuevo, se descompone en el producto de tres factores independientes:

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv_x^2/2T} dv_x, \dots \quad (29.5)$$

cada uno de los cuales determina la distribución de probabilidades para cada una de las componentes de la velocidad.

Si el cuerpo está constituido por moléculas (por ejemplo, un gas poliatómico), junto con la distribución de Maxwell para los átomos individuales se tiene la misma

distribución para el movimiento de translación de las moléculas como un todo. En efecto, de la energía cinética de una molécula se puede separar, como sumando, la energía del movimiento de translación, con lo cual la distribución buscada aparece en la forma de la expresión (29.4), en la que hay que entender por  $m$  la masa total de la molécula, y por  $v_x, v_y, v_z$  las componentes de la velocidad de su centro de masas. Subrayaremos que la distribución de Maxwell que corresponde al movimiento de translación de las moléculas, puede valer con toda independencia del carácter del movimiento intramolecular de los átomos (y de la rotación de la molécula), incluso también en el caso en el que este último debe describirse cuánticamente \*.

La expresión (29.4) está escrita en coordenadas cartesianas en el « espacio de las velocidades ». Si pasamos de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas, se obtiene:

$$dw_v = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv, \quad (29.6)$$

donde  $v$  es el módulo de la velocidad y  $\theta$  y  $\phi$  son el ángulo polar y el acimut que definen la dirección y sentido de la misma. Integrando respecto de los ángulos, se encuentra la distribución de las probabilidades para el valor absoluto de la velocidad:

$$dw_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \quad (29.7)$$

A veces resulta conveniente utilizar coordenadas cilíndricas en el espacio de las velocidades. Entonces

$$dw_v = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-m(v_z^2 + v_r^2)/2T} v_r dv_r dv_z d\phi \quad (29.8)$$

donde  $v_z$  es la componente  $z$  de la velocidad,  $v_r$  es la componente perpendicular al eje  $z$  y  $\phi$  el ángulo que determina la dirección y sentido de esta última.

Calculemos el valor medio de la energía cinética de un átomo. De acuerdo con la definición de valores medios y utilizando (29.5), encontramos para una componente cartesiana cualquiera de la velocidad

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\left( \frac{m}{2\pi T} \right)} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = \frac{T}{m}; \quad (29.9)$$

---

\* La distribución de Maxwell vale también, evidentemente, para el llamado movimiento browniano de partículas en suspensión en un líquido.

Por ello\*, el valor medio de la energía cinética de un átomo es igual a  $\frac{3T}{2}$  (es decir,  $\frac{3kT}{2}$  si la temperatura se mide en grados). Podemos decir, por consiguiente, que la energía cinética media de todas las partículas de un cuerpo es siempre igual a  $\frac{3NT}{2}$  en la estadística clásica, donde  $N$  es el número total de átomos.

#### PROBLEMAS

1. Hallar el valor medio de la potencia  $n$ -ésima del módulo de la velocidad.

*Solución.* Utilizando (29.7), encontramos:

$$\overline{v^n} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2T} v^{n+2} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2T}{m} \right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

\* Con carácter informativo, damos los valores de las integrales de la forma

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx.$$

que se encuentran frecuentemente en las aplicaciones de la distribución de Maxwell. La sustitución  $\alpha x^2 = y$  da:

$$I_n = \frac{1}{2} \alpha^{-(n+1)/2} \int_0^\infty e^{-y} y^{(n-1)/2} dy = \frac{1}{2} \alpha^{-(n+1)/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

donde  $\Gamma(x)$  es la función gamma. En particular, si  $n = 2r$ ,  $r > 0$ , es

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}}$$

donde  $(2r-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r-1)$ . Si  $r = 0$ , se tiene

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

En cambio, si  $n = 2r+1$ , es

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

La misma integral entre los límites  $-\infty$  y  $+\infty$  es igual a cero en el último caso, y en los dos primeros es igual al doble de la integral entre 0 e  $\infty$ .

En particular, si  $n$  es un número par ( $n = 2r$ ), es

$$\overline{v^{2r}} = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)!!.$$

Si, en cambio,  $n = 2r+1$ ; resulta

$$\overline{v^{2r+1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m}\right)^{(2r+1)/2} (r+1)!.$$

2. Hallar el valor medio del cuadrado de la fluctuación de la velocidad.

*Solución.* Tenemos:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{(v - \bar{v})^2} = \overline{v^2} - \bar{v}^2.$$

Utilizando los resultados del problema 1 para  $n = 1$  y  $n = 2$ , encontramos:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \frac{T}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

3. Hallar la energía media, el valor medio del cuadrado de la energía y el valor medio del cuadrado de la fluctuación de la energía cinética de un átomo.

*Solución.* Utilizando los resultados del problema 1, encontramos:

$$\bar{\epsilon} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3T}{2}, \quad \overline{\epsilon^2} = \frac{m^2\bar{v}^4}{4} = \frac{15}{4}T^2$$

$$\overline{(\Delta \epsilon)^2} = \overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2 = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Hallar la distribución de probabilidades para la energía cinética de un átomo.

*Solución.*

$$dw_\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} e^{-\epsilon/T} \sqrt{\epsilon} d\epsilon.$$

5. Hallar la distribución de probabilidades para las velocidades angulares de rotación de las moléculas.

*Solución.* Por las mismas razones que en el caso del movimiento de translación, podemos escribir (en la estadística clásica) la distribución de velocidades para la rotación de cada molécula por separado. La energía cinética de rotación de una molécula, considerada como un sólido (lo que es posible en virtud de que las oscilaciones intramoleculares de los átomos son pequeñas), es igual a

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)$$

donde  $I_1, I_2, I_3$  son los momentos principales de inercia,  $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$  las proyecciones de la velocidad

angular sobre los ejes principales de inercia, y

$$M_1 = I_1\Omega_1, \quad M_2 = I_2\Omega_2, \quad M_3 = I_3\Omega_3$$

son las componentes del momento cinético, que representan el papel de impulsos generalizados con relación a las velocidades  $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ . La distribución de probabilidades normalizada para las componentes del momento cinético es

$$dw_M = (2\pi T)^{-3/2} (I_1 I_2 I_3)^{-1/2} e^{-\frac{1}{2T} \left( \frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3$$

y para las velocidades angulares

$$dw_{\Omega} = (2\pi T)^{-3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} e^{-\frac{1}{2T} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2 + I_3 \Omega_3^2)} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3.$$

6. Hallar los valores medios de los cuadrados de los módulos de la velocidad angular y del momento cinético de rotación de una molécula.

*Solución.* Mediante las distribuciones halladas obtenemos:

$$\overline{\Omega^2} = T \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right), \quad \overline{M^2} = T(I_1 + I_2 + I_3).$$

### § 30. Distribución de probabilidades para un oscilador

Consideremos un cuerpo cuyos átomos efectúan pequeñas oscilaciones respecto de ciertas posiciones de equilibrio. Puede tratarse de las vibraciones de los átomos de un cristal o de las vibraciones de los átomos en las moléculas de un gas (en este último caso, el movimiento de la molécula como un todo no influye en las vibraciones de sus átomos y no se refleja en los resultados).

Como es sabido por mecánica, la función de Hamilton (la energía) de un sistema constituido por un número arbitrario de partículas que efectúan pequeñas vibraciones, se puede representar en forma de suma

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + q_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}^2)$$

donde  $q_{\alpha}$  son las llamadas coordenadas normales de las vibraciones (en los puntos de equilibrio se tiene  $q_{\alpha} = 0$ ),  $p_{\alpha} = \dot{q}_{\alpha}$  son los correspondientes impulsos generalizados y  $\omega_{\alpha}$  las frecuencias de las vibraciones. Con otras palabras,  $E(p, q)$  se descompone en suma de términos independientes, cada uno de los cuales corresponde a una vibración normal (o, como suele decirse, a un «oscilador»). En la mecánica cuántica ocurre lo mismo para el operador de Hamilton del sistema, de modo que cada oscilador se cuantifica independientemente y los niveles de energía del sistema son sumas de la forma

$$\sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (n_{\alpha} + \frac{1}{2}).$$

( $n_{\alpha}$  son números enteros).

Debido a estas circunstancias, la distribución de Gibbs para el sistema en conjunto se descompone en un producto de factores independientes, cada uno de los cuales determina la distribución estadística para un oscilador individual. Sobre esta base, consideraremos en lo que sigue un sólo oscilador.

Determinemos la distribución de probabilidades para la coordenada  $q$  de un oscilador \* (en lo que sigue prescindimos del subíndice  $\alpha$ , que indica el número del oscilador). En la estadística clásica este problema se resolvería de una manera muy simple: dado que la energía potencial del oscilador es  $\frac{1}{2}\omega^2 q^2$ , la distribución de probabilidades viene dada por la fórmula

$$dw_q = Ae^{-\omega^2 q^2 / 2T} dq,$$

o bien, determinando  $A$  a partir de la condición de normalización:

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}} e^{-\omega^2 q^2 / 2T} dq. \quad (30.1)$$

(la integración respecto de  $q$  puede efectuarse entre  $-\infty$  y  $+\infty$  gracias a la rápida convergencia de la integral).

Pasemos a la resolución del problema planteado en el caso cuántico. Sean  $\psi_n(q)$  las funciones de onda de los estados estacionarios de un oscilador correspondientes a los niveles de energía

$$\epsilon_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}).$$

Si el oscilador se encuentra en el  $n$ -ésimo estado, la distribución de probabilidades para su coordenada se determina en mecánica cuántica por el cuadrado  $\psi_n^2$  (en el presente caso, las funciones  $\psi_n$  son reales, y por ello hemos escrito simplemente  $\psi_n^2$  en vez del cuadrado del módulo  $|\psi_n|^2$ ). La distribución estadística de probabilidades buscada se obtiene si se multiplica  $\psi_n^2$  por la probabilidad  $w_n$  de encontrar el oscilador en el  $n$ -ésimo estado y se suma luego con relación a todos los estados posibles.

Según la distribución de Gibbs,  $w_n$  es de la forma

$$w_n = ae^{-\epsilon_n/T}$$

donde  $a$  es una constante. De esta manera, obtenemos la fórmula:

\* La coordenada normal  $q$  tiene la dimensión  $\text{cm} \cdot \text{g}^{1/2}$ .

$$dw_q = a dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/T} \psi_n^2 \quad (30.2)$$

que, por supuesto, concuerda del todo con la fórmula general (5.8).

Para calcular la suma que aquí aparece cabe aplicar el siguiente método. Introduzcamos la notación  $d\varrho_q = \varrho_q dq$  y formemos la derivada

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = 2a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/T} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}.$$

Introduciendo el operador de impulso  $\hat{p} = -i\hbar d/dq$  y recordando que el impulso de un oscilador posee elementos de matriz distintos de cero tan sólo para las transiciones con  $n \rightarrow n \pm 1$  \*, escribiremos:

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar} \hat{p} \psi_n = \frac{i}{\hbar} (p_{n-1,n} \psi_{n-1} + p_{n+1,n} \psi_{n+1}) = \frac{\omega}{\hbar} (q_{n-1,n} \psi_{n-1} - q_{n+1,n} \psi_{n+1}).$$

Hemos utilizado las relaciones

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n}, \quad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}$$

entre los elementos de matriz del impulso y de la coordenada. Tenemos así:

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n} \psi_n \psi_{n-1} e^{-\epsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\epsilon_n/T} \right\}.$$

En la primera suma cambiemos el índice de sumación ( $n \rightarrow n+1$ ) y, teniendo en cuenta las relaciones

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_n + \hbar\omega, \quad q_{n+1,n} = q_{n,n+1}, \quad q_{-1,0} = 0$$

encontraremos:

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\epsilon_n/T}.$$

De manera por completo análoga se llega a la igualdad

$$q\varrho_q = a(1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\epsilon_n/T}.$$

---

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 21.

Comparando ambas igualdades, obtenemos la ecuación

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = - \left( \frac{2\omega}{\hbar} \operatorname{tgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right) q \varrho_q$$

de donde

$$\varrho_q = \text{const} \exp \left\{ -q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{tgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right\}.$$

Determinando la constante a partir de la condición de normalización, obtendremos finalmente la siguiente fórmula (F. BLOCH, 1932):

$$dw_q = \left( \frac{\omega}{\pi\hbar} \operatorname{tgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right)^{1/2} \exp \left\{ -q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{tgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right\} dq. \quad (30.3)$$

Así, pues, también en el caso cuántico las probabilidades de los diferentes valores de la coordenada de un oscilador se distribuyen según una ley de la forma  $e^{-\alpha q^2}$ , pero con otro valor del coeficiente  $\alpha$  respecto de la estadística clásica. En el caso límite  $\hbar\omega \ll T$ , cuando la cuantificación no representa ya ningún papel, la fórmula (30.3) se transforma en la fórmula (30.1), como era de esperar.

En el otro caso extremo,  $\hbar\omega \gg T$ , la fórmula (30.3) pasa a ser

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} e^{-q^2 \omega/\hbar} dq,$$

es decir, se transforma en la distribución puramente cuántica de las probabilidades de la coordenada en el estado normal del oscilador \*. Esto se debe al hecho de que para  $T \ll \hbar\omega$  las vibraciones del oscilador prácticamente no están excitadas.

La distribución de probabilidades para el impulso de un oscilador se puede escribir por analogía con (30.3), sin efectuar de nuevo el cálculo. Esto es así porque el problema de la cuantificación de un oscilador es completamente simétrico respecto de la coordenada y del impulso, y las funciones de onda de un oscilador en la representación- $p$  coinciden con sus funciones de onda de la coordenada ordinarias (cambiando  $q$  por  $p/\omega$ ) \*\*. Por ello, la distribución buscada es

$$dw_p = \left( \frac{1}{\pi\hbar\omega} \operatorname{tgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{p^2}{\hbar\omega} \operatorname{tgh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right\} dp. \quad (30.4)$$

\* Este valor es precisamente el cuadrado del módulo de la función de onda del estado normal de un oscilador.

\*\* Véase *Mecánica cuántica*, § 21, problema 1.

En el caso límite clásico ( $\hbar\omega \ll T$ ), esta distribución pasa a ser la distribución de Maxwell ordinaria

$$dw_p = (2\pi T)^{-\frac{1}{2}} e^{-p^2/2T} dp. \quad (30.5)$$

### § 31. La energía libre en la distribución de Gibbs

De acuerdo con la fórmula (7.9) la entropía de un cuerpo se puede calcular como valor medio del logaritmo de su función de distribución:

$$S = -k \overline{\ln w_n}.$$

Substituyendo aquí la distribución de Gibbs (28.3), se obtiene:

$$S = -k \ln A + \frac{E}{T}$$

de donde  $\ln A = (\bar{E} - TS)/T$ . Pero la energía media  $E$  es precisamente lo que se entiende por energía en termodinámica, por lo cual  $\bar{E} - TS = F$  y  $\ln A = F/T$ , es decir, la constante de normalización de la distribución está ligada directamente con la energía libre del cuerpo.

Así, pues, la distribución de Gibbs se puede escribir en la forma

$$w_n = e^{(F-E_n)/T}, \quad (31.1)$$

que es precisamente aquella en la que se aplica con mayor frecuencia. De esta misma manera obtendremos en el caso clásico, mediante (7.12), la expresión

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{(F-E(p, q))/T}. \quad (31.2)$$

La condición de normalización para la distribución (31.1) es:

$$\sum_n w_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1,$$

de donde

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

o bien, tomando logaritmos:

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}. \quad (31.3)$$

Esta fórmula es fundamental para las aplicaciones termodinámicas de la distribución

de Gibbs. En principio, permite calcular las funciones termodinámicas de un cuerpo cualquiera si se conoce su espectro energético.

La suma que aparece en (31.3) después del símbolo de logaritmo se suele llamar *suma estadística* \*. Esta suma no representa sino la traza del operador  $e^{-\hat{H}/T}$  donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano del cuerpo dado \*\*:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T} = \text{Tr}(e^{-\hat{H}/T}). \quad (31.4)$$

Esta notación posee la ventaja de que para el cálculo de la traza se puede aplicar cualquier sistema completo de funciones de onda.

Una fórmula análoga se obtiene, en la estadística clásica, a partir de la condición de normalización para la distribución (31.2). Sin embargo, antes es necesario tener en cuenta la siguiente circunstancia, que hasta aquí no era esencial porque nos interesaba la función de distribución como a tal, y no ligábamos el coeficiente de normalización con una determinada característica cuantitativa del cuerpo — su energía libre. Si, por ejemplo, se permutan las posiciones de dos átomos idénticos, después de esta permutación el microestado del cuerpo se representará por otro punto del espacio de las fases que se obtiene a partir del primero substituyendo las coordenadas y los impulsos de uno de los átomos por las coordenadas y los impulsos del otro. Por otra parte, teniendo en cuenta la identidad de los átomos permutados, ambos estados del cuerpo son físicamente idénticos. De esta manera, a un mismo microestado físico del cuerpo corresponde toda una serie de puntos en el espacio de las fases. Pero al integrar la distribución (31.2) cada estado debe contarse, claro está, una sola vez\*\*\*. Con otras palabras, hemos de integrar solamente en los dominios del espacio de las fases que corresponden a estados del cuerpo físicamente distintos; caracterizaremos este hecho mediante un apóstrofo en el símbolo de integral.

Obtendremos así la fórmula

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p, q)/T} d\Gamma; \quad (31.5)$$

aquí y en lo que sigue, representaremos en casos análogos por  $d\Gamma$  el elemento de volumen del espacio de las fases dividido por  $(2\pi\hbar)^s$ :

\* O suma de estados (*Zustandssumme*, Planck) o función de partición (*partition function*, Fowler). — *N. del T.*

\*\* De acuerdo con las reglas generales, se entiende por  $e^{-\hat{H}/T}$  el operador cuyas funciones propias coinciden con las funciones propias del operador  $\hat{H}$  y cuyos valores propios son iguales a  $e^{-E_n/T}$ .

\*\*\* Este hecho resulta particularmente evidente si se considera la integral estadística clásica como límite de la suma estadística cuántica. En esta última, la suma se extiende a todos los estados cuánticos diferentes y no se plantea problema ninguno (recordemos que, en virtud del principio cuántico de simetría de las funciones de onda, un estado cuántico no varía al permutar partículas idénticas).

Desde un punto de vista puramente clásico, la necesidad de esta manera de interpretar la integración estadística está ligada con el hecho de que, de no ser así, se violaría la multiplicatividad del peso estadístico y, con ello, también el carácter aditivo de la entropía y de las otras magnitudes termodinámicas.

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (31.6)$$

De esta manera, la suma estadística de la fórmula cuántica (31.3) se substituye por una *integral estadística*. Como ya se indicó en el § 29, la energía clásica  $E(p, q)$  se puede siempre representar como suma de las energías cinética,  $K(p)$ , y potencial,  $U(q)$ . La energía cinética es una función cuadrática de los impulsos y la integración respecto de los mismos se puede efectuar de manera general. En consecuencia, el problema de calcular la integral estadística se reduce, en realidad, al problema de integrar la función  $e^{-U(q)/T}$  respecto de las coordenadas.

En el cálculo efectivo de la integral estadística, resulta de ordinario conveniente ampliar el dominio de integración introduciendo un factor correctivo adecuado. Supongamos, por ejemplo, que se trata de un gas constituido por  $N$  átomos idénticos. Entonces, se puede efectuar la integración respecto de las coordenadas de cada átomo independientemente, extendiendo la integración a todo el volumen ocupado por el gas; el resultado, sin embargo, deberá dividirse por el número de permutaciones posibles de los  $N$  átomos, es decir, por  $N!$  Con otras palabras, la integral  $'$  se puede substituir por la integral extendida a todo el espacio de las fases y dividida por  $N!:$

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (31.7)$$

De manera análoga conviene ampliar el dominio de integración para un gas constituido por  $N$  moléculas idénticas: al integrar respecto de las coordenadas de las moléculas como un todo (esto es, respecto de las coordenadas de sus centros de masas) integraremos independientemente en todo el volumen, y al hacerlo respecto de las coordenadas intramoleculares de los átomos, para cada molécula se integrará en su propio «volumen» (es decir, en la pequeña región en la que pueden encontrarse, con probabilidad todavía apreciable, los átomos que constituyen la molécula); hecho esto, la integral debe dividirse, como antes, por  $N!$

#### PROBLEMAS

1. La energía potencial de interacción de las partículas de un cuerpo es una función homogénea de  $n$ -ésimo grado de sus coordenadas. Mediante consideraciones de semejanza, determinar qué forma debe tener la energía libre de dicho cuerpo en la estadística clásica.

*Solución.* En la integral estadística

$$Z = \int e^{-(K(p)+U(q))/T} d\Gamma$$

substituyamos todas las  $q$  por  $\lambda q$  y todas las  $p$  por  $\lambda^{n/2} p$  (donde  $\lambda$  es una constante arbitraria). Si a la vez se cambia  $T$  por  $\lambda^n T$ , el integrando se conserva invariable. Cambian, sin embargo, los límites de integración respecto de las coordenadas — las dimensiones lineales del dominio de inte-

gración quedan multiplicadas por  $1/\lambda$ , lo que conduce a una variación semejante del volumen, que queda multiplicado por  $\lambda^{-3}$ ; para que los límites de esta integración se mantengan invariables, es necesario, por consiguiente, substituir a la vez  $V$  por  $\lambda^3 V$ . Tras todas estas sustituciones, la integral queda aun multiplicada por  $\lambda^{3N(1+n/2)}$  debido a la transformación de las variables en  $d\Gamma$  ( $s = 3N$  coordenadas y otros tantos impulsos;  $N$  es el número de partículas en el cuerpo). Llegamos así a la conclusión de que en la sustitución

$$V \rightarrow \lambda^3 V, \quad T \rightarrow \lambda^n T$$

la integral estadística se transforma de acuerdo con

$$Z \rightarrow \lambda^{3N(1+n/2)} Z.$$

La forma más general de una función  $Z(V, T)$  que goce de esta propiedad es

$$Z = T^{3N(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} f(VT^{-3/n})$$

donde  $f$  es una función arbitraria de una sola variable.

De aquí se sigue para la energía libre una expresión de la forma

$$F = -3\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)NT \ln T + NT\phi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right), \quad (1)$$

en la que interviene una sola función incógnita de una variable (el número  $N$  se ha introducido en el segundo miembro de (1) de manera que  $F$  posea la necesaria propiedad aditiva).

2. Deducir el teorema del virial para un cuerpo macroscópico en el que la energía potencial de interacción de las partículas es una función homogénea de  $n$ -ésimo grado de sus coordenadas.

*Solución.* Siguiendo el método para deducir el teorema del virial en mecánica\*, calculemos la derivada respecto del tiempo de la suma  $\sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}$ , donde  $\mathbf{r}$  y  $\dot{\mathbf{p}}$  son los vectores posición y los impulsos de las partículas del cuerpo. Teniendo en cuenta que  $\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}}$  y que  $K(p)$  es función homogénea de segundo grado de los impulsos, encontramos:

$$\frac{d}{dt} \sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}} = \sum \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}} + \sum \mathbf{r} \cdot \ddot{\mathbf{p}} = 2K(p) + \sum \mathbf{r} \cdot \ddot{\mathbf{p}}.$$

Las partículas del cuerpo se mueven en un dominio finito del espacio con velocidades que se conservan finitas. Por ello, la magnitud  $\sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}$  está acotada y el valor medio de su derivada respecto del tiempo se anula, de modo que

$$2K + \overline{\sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}} = 0$$

(donde  $K = \overline{K(p)}$ ). Las derivadas  $\dot{\mathbf{p}}$  vienen determinadas por las fuerzas que actúan sobre las partículas del cuerpo. Al sumar respecto de todas las partículas, hay que tener en cuenta, junto con las fuerzas de interacción de éstas entre sí, también las fuerzas que actúan sobre el cuerpo (sobre su superficie) debidas a los cuerpos que lo rodean:

\* Véase *Mecánica*, § 14.

$$\begin{aligned}\overline{\sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}} &= - \overline{\sum \mathbf{r} \frac{\partial U(q)}{\partial \mathbf{r}}} - p \oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{f} \\ &= -nU - 3PV\end{aligned}$$

(transformamos la integral de superficie en integral de volumen y observamos que  $\operatorname{div} \mathbf{r} = 3$ )  
De esta manera se obtiene  $2K - nU - 3PV = 0$  o bien, introduciendo la energía total  $E = U + K$ :

$$(n+2)K = nE + 3PV. \quad (2)$$

Este es precisamente el teorema en cuestión. No solamente es válido en la teoría clásica, sino también en la cuántica. En el caso clásico, la energía cinética media es  $K = 3/2 NT$  y la relación (2) da:

$$E + \frac{3}{n}PV = 3\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)NT. \quad (3)$$

Esta fórmula se podría deducir también de la expresión (1) para la energía libre obtenida en el problema 1.

En el caso en que la interacción de las partículas obedece a la ley de Coulomb ( $n = -1$ ), en virtud de (2) tenemos:

$$K = -E + 3PV.$$

Esta relación es un caso límite de la relación relativista \*

$$E - 3PV = \sum mc^2 \sqrt{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)},$$

en la que la energía  $E$  incluye también la energía en reposo de las partículas del cuerpo.

### § 32. Teoría termodinámica de perturbaciones

En el cálculo concreto de las magnitudes termodinámicas se presentan casos en los que en la energía  $E(p, q)$  del cuerpo se pueden separar términos relativamente pequeños de los que es posible prescindir en primera aproximación. El papel de dichos términos puede representarlo, por ejemplo, la energía potencial de las partículas del cuerpo en un campo exterior (acerca de las condiciones que permiten considerar como pequeños algunos términos, véase más adelante).

En estos casos se puede desarrollar un tipo de «teoría de perturbaciones» para el cálculo de las magnitudes termodinámicas (R. PEIERLS, 1932). Veamos primero cómo hay que proceder en el caso en que es aplicable la distribución clásica de Gibbs.

Escribamos la energía  $E(p, q)$  en la forma

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q) \quad (32.1)$$

\* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 35.

donde  $V$  representa el conjunto de los términos pequeños. Para el cálculo de la energía libre del cuerpo escribiremos:

$$\begin{aligned} e^{-F/T} &= \int' e^{-[E_0(p, q) + V(p, q)]/T} d\Gamma \\ &\cong \int' e^{-E_0/T} \left(1 - \frac{V}{T} + \frac{V^2}{2T^2}\right) d\Gamma. \end{aligned} \quad (32.2)$$

limitándonos, aquí y en lo que sigue, a los términos de segundo orden en el desarrollo en potencias de  $V$ , ya que se trata de calcular solamente correcciones de primero y segundo orden de aproximación. Tomando logaritmos y desarrollando de nuevo en serie, se tendrá, con la misma precisión:

$$\begin{aligned} F = F_0 + \int' \left(V - \frac{V^2}{2T}\right) e^{[F_0 - E_0(p, q)]/T} d\Gamma + \\ + \frac{1}{2T} \left[ \int' V e^{[F_0 - E_0(p, q)]/T} d\Gamma \right]^2, \end{aligned}$$

donde  $F_0$  representa la energía libre «no perturbada», calculada para  $V = 0$ .

Las integrales así obtenidas representan los valores medios de las correspondientes magnitudes calculados mediante la distribución de Gibbs «no perturbada». Representando este promedio mediante un trazo sobre el correspondiente símbolo y observando que  $\overline{V^2} - \bar{V}^2 = (\bar{V} - \bar{V})^2$ , escribiremos finalmente:

$$F = F_0 + \bar{V} - \frac{1}{2T} \overline{(V - \bar{V})^2}. \quad (32.3)$$

De esta manera, la corrección de primer orden a la energía libre es igual, simplemente, al valor medio de la energía de perturbación  $V$ . La corrección de segundo orden, en cambio, es siempre negativa y se determina por el valor medio del cuadrado de la desviación de  $V$  respecto de su valor medio. En particular, si el valor medio  $\bar{V}$  se anula, la energía libre disminuye como resultado de la perturbación.

La comparación del término de segundo orden con el término de primero en (32.3) permite poner en claro las condiciones de aplicabilidad de este método de perturbaciones. No hay que perder de vista que tanto el valor medio  $\bar{V}$  como el cuadrado medio  $\overline{(V - \bar{V})^2}$  son ambos, hablando grosso modo, proporcionales al número de partículas (véase lo dicho en el § 2 acerca de las fluctuaciones cuadráticas medias de las magnitudes termodinámicas de los cuerpos macroscópicos). Por ello, podemos formular la condición buscada en el sentido de que la energía

de perturbación referida a una partícula debe ser pequeña comparada con  $T$  ( $kT$  cuando la temperatura se mide en grados) \*.

Efectuemos ahora los cálculos análogos para el caso cuántico. En vez de (32.1) hay que escribir aquí la expresión correspondiente del operador de Hamilton:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Según la teoría cuántica de perturbaciones, los niveles de energía del sistema perturbado se determinan, con una precisión de segundo orden, por la expresión \*\*

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (32.4)$$

donde  $E_n^{(0)}$  son los niveles de energía no perturbados (por hipótesis, no degenerados); el apóstrofo en el símbolo de suma significa que se debe omitir el término con  $m = n$ .

Hay que substituir esta expresión en la fórmula

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

y efectuar el mismo desarrollo que anteriormente. Un cálculo sencillo conduce al siguiente resultado:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} w_n - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \frac{1}{2T} \left( \sum_n V_{nn} w_n \right)^2, \quad (32.5)$$

donde  $w_n = \exp \{(F_0 - E_n^{(0)})/T\}$  es la distribución de Gibbs no perturbada.

El elemento de matriz diagonal  $V_{nn}$  no es sino el valor medio de la energía de perturbación  $V$  en el estado cuántico dado (el  $n$ -ésimo). Por ello, la suma

$$\sum_n w_n V_{nn}$$

es el valor medio completo de  $V$  — promediado tanto con relación al estado cuántico del cuerpo, como respecto de la distribución estadística («no perturbada») según los diferentes estados cuánticos. Representando este promedio por un trazo sobre el símbolo correspondiente, encontramos que la corrección de primer orden a la energía libre es igual a  $\bar{V}$  — resultado que coincide formalmente con el resultado clásico antes obtenido.

La fórmula (32.5) se puede escribir también en la forma

\* Al desarrollar el integrando en (32.2) hemos desarrollado, en rigor, respecto de la cantidad  $V/T$ , que es proporcional al número de partículas y, por consiguiente, en modo alguno pequeña. Sin embargo, el tomar logaritmos y desarrollar de nuevo conduce a una compensación mutua de términos grandes, como resultado de la cual se tiene una serie de potencias de una cantidad pequeña.

\*\* Véase *Mecánica cuántica*, § 38.

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2} \sum_n' \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \frac{(V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2}{(V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2}. \quad (32.6)$$

Todos los términos de segundo orden en esta expresión son negativos (ya que  $w_m - w_n$  tiene el mismo signo que  $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ ). De esta manera, la corrección de segundo orden a la energía libre es negativa también en el caso cuántico.

Como en el caso clásico, la condición de aplicabilidad de este método consiste en que la energía de perturbación sea pequeña (referida a una partícula) comparada con  $T$ . En cambio, la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones cuántica ordinaria (que da la expresión (32.4) para  $E_n$ ) postula, como es sabido, que sean pequeños los elementos de matriz de la perturbación comparados con las distancias entre los correspondientes niveles de energía; más o menos, esto es como decir que la energía de perturbación debe ser pequeña comparada con las distancias de aquellos niveles de energía entre los que son esencialmente posibles las transiciones \*.

Estas dos condiciones no coinciden, en absoluto — la temperatura no tiene nada que ver con los niveles de energía del cuerpo. Puede ocurrir que la energía de perturbación sea pequeña comparada con  $T$ , pero a la vez no pequeña, o incluso grande, en comparación con las diferencias de niveles de energía que importan. En tales casos, la « teoría de perturbaciones » para las magnitudes termodinámicas (es decir, la fórmula (32.6) será aplicable, mientras que la teoría de perturbaciones para los propios niveles de energía (es decir, la fórmula (32.4) resulta inaplicable; con otras palabras, los límites de convergencia del desarrollo representado por la fórmula (32.6), pueden resultar más amplios que los límites de convergencia del desarrollo (32.4) del que ha sido deducido.

Son también posibles, claro está, los casos contrarios (para temperaturas suficientemente bajas).

La fórmula (32.6) se simplifica considerablemente si no sólo la energía de perturbación, sino también las diferencias de niveles de energía son pequeñas comparadas con  $T$ . Desarrollando en (32.6) la diferencia  $w_m - w_n$  en potencias de  $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$ , encontramos en este caso:

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2T} \left[ \sum_m' |V_{nm}|^2 + (V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2 \right].$$

Pero según la regla de multiplicación de matrices, tenemos:

$$\sum_m' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn}$$

y se obtiene una expresión que formalmente coincide por completo con la fórmula (32.3).

\* Estas son, hablando en general, las transiciones en las que varían los estados de sólo un pequeño número de partículas del cuerpo.

En este caso, pues, la fórmula cuántica se transforma formalmente en la clásica.

### § 33. Desarrollo en potencias de $\hbar$

La fórmula (31.5) representa esencialmente el primer término, el principal, de un desarrollo de la expresión cuántica (31.3) para la energía libre en potencias de  $\hbar$  en el caso cuasiclásico. Tiene considerable interés el cálculo del siguiente término no nulo de este desarrollo (WIGNER, UHLENBECK y GROPPER, 1932).

El problema de calcular la energía libre se reduce al cálculo de la suma estadística. Con este fin, partamos del hecho de que esta última representa la traza del operador  $e^{-\beta \hat{H}}$  (véase (31.4)); introducimos la notación  $\beta = 1/T$  para simplificar la escritura de las largas expresiones que siguen. En cuanto al cálculo de la traza del operador, es posible efectuarlo mediante un sistema completo cualquiera de funciones de onda ortogonales y normalizadas. Conviene elegir para ellas las funciones de onda del movimiento libre del sistema formado por  $N$  partículas que no interactúan entre sí y que se encuentran en un volumen  $V$  grande (pero finito).

Estas funciones tienen la forma

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{V^{N/2}} e^{i(\mathbf{t}/\hbar) \sum_i \mathbf{p}_i \mathbf{q}_i} \quad (33.1)$$

donde  $q_i$  son las coordenadas cartesianas de las partículas y  $p_i$  los correspondientes impulsos; numeraremos unas y otros mediante un índice que toma los valores  $i = 1, 2, \dots, s$ , donde  $s = 3N$  es el número de grados de libertad del sistema de  $N$  partículas.

Los cálculos que siguen se refieren en igual medida tanto a sistemas que contienen partículas (átomos) idénticas, como a los que contienen partículas distintas. Para tener en cuenta de modo general la posible diferencia de las partículas, afectaremos la masa de una partícula de un índice que indique el número del grado de libertad a que se asocia:  $m_i$  (claro está, los valores de las tres  $m_i$  que corresponden a una misma partícula son siempre iguales).

La existencia de partículas idénticas en un cuerpo conduce en la teoría cuántica a la necesidad de tener en cuenta los llamados *efectos de intercambio*. Esto significa, ante todo, que las funciones de onda (33.1) deberían estar simetrizadas o antisimétrizadas respecto de las coordenadas de las partículas — y ello según la estadística a que obedecen. Sin embargo, el hecho es que este efecto conduce solamente a que en la energía libre aparezcan términos exponencialmente pequeños y, por ello, carece de interés. Además, la identidad cuántica de las partículas se manifiesta en el modo como debe efectuarse la suma respecto de los diferentes valores de los impulsos de las mismas — con esto nos encontraremos más adelante, por ejemplo, al calcular las sumas estadísticas para un gas cuántico perfecto. Este efecto conduce a que en la energía libre aparezca un término que es de tercer orden respecto de  $\hbar$ .

(véase más adelante) y, por consiguiente, tampoco se manifiesta en los términos del orden de  $\hbar^2$ , que son los que calcularemos aquí. De este modo, podemos prescindir de manera general de todos los efectos de intercambio en los cálculos que siguen.

En cada una de las funciones de onda (33.1) los impulsos  $p_i$  tienen determinados valores constantes. Todos los valores posibles de cada uno de los  $p_i$  forman una tupida sucesión discreta (las distancias entre valores consecutivos son inversamente proporcionales a las dimensiones lineales del volumen ocupado por el cuerpo) \*. En consecuencia, la suma de los elementos de matriz  $(e^{-\beta \hat{H}})_{pp}$  respecto de todos los valores posibles de los impulsos, se puede substituir por una integración respecto de  $p$ , con  $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$ , teniendo en cuenta al hacerlo que el número de estados cuánticos que «corresponden» al volumen  $V^N dp$  del espacio de las fases (todos los valores de las coordenadas de cada partícula en el volumen  $V$  y los valores de los impulsos en  $dp$ ), es igual a

$$\frac{V^N dp}{(2\pi\hbar)^s}.$$

Introduzcamos la notación

$$I = e^{-(i/\hbar) \sum_i p_i q_i} e^{-\beta \hat{H}} e^{(i/\hbar) \sum_i p_i q_i}. \quad (33.2)$$

Los elementos de matriz que nos interesan se obtienen integrando respecto de todas las coordenadas:

$$(e^{-\beta \hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N} \int I dq. \quad (33.3)$$

En cuanto a la suma estadística buscada, se obtiene de aquí integrando además respecto de los impulsos.

Por consiguiente, en total hay que integrar  $I$  en el espacio de las fases, más exactamente, en aquellos dominios del mismo que corresponden a los estados físicamente distintos del cuerpo, conforme se explicó en el § 31; como allí, distinguimos esta circunstancia mediante un apóstrofo en el signo de integral:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I d\Gamma. \quad (33.4)$$

Comencemos por calcular la magnitud  $I$ , aplicando para ello el siguiente método. Formemos la derivada

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -e^{-(i/\hbar) \sum_i p_i q_i} \hat{H} (e^{(i/\hbar) \sum_i p_i q_i} I).$$

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 22.

Desarrollemos el segundo miembro de la igualdad utilizando la expresión explícita del hamiltoniano del cuerpo:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \quad (33.5)$$

donde  $U = U(q_1, q_2, \dots, q_s)$  es la energía potencial de interacción de todas las partículas del mismo. Mediante (33.5) obtenemos, después de un cálculo sencillo, la siguiente expresión para  $I$ :

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p, q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left( \frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2} \right),$$

donde

$$E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \quad (33.6)$$

es la expresión clásica ordinaria para la energía del cuerpo.

Esta ecuación debe resolverse bajo la condición evidente de que sea  $I = 1$  para  $\beta = 0$ . La sustitución

$$I = e^{-\beta E(p, q)} \chi \quad (33.7)$$

la reduce a la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi}{\partial \beta} &= \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left[ -\frac{2i\beta p_i}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi + \frac{2ip_i}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \beta \chi \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right. \\ &\quad \left. + \beta^2 \chi \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - 2\beta \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2} \right] \end{aligned} \quad (33.8)$$

con la condición de contorno  $\chi = 1$  para  $\beta = 0$ .

Con vistas a obtener un desarrollo en potencias de  $\hbar$ , resolvamos la ecuación (33.8) siguiendo el método de las aproximaciones sucesivas:

$$\chi = 1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2 + \dots \quad (33.9)$$

donde  $\chi_1 = 0$ ,  $\chi_2 = 0$ , ... para  $\beta = 0$ . Substituyendo este desarrollo en la ecuación (33.8) y separando los términos con diferentes potencias de  $\hbar$ , obtenemos las ecuaciones

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \beta} = -i\beta \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i}$$

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left[ -2i\beta p_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi_1 + 2ip_i \frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \beta \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right].$$

La primera de ellas determina  $\chi_1$ , y, luego, de la segunda se obtiene  $\chi_2$ . Como resultado de un cálculo simple obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= -\frac{i\beta^2}{2} \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i}, \\ \chi_2 &= -\frac{\beta^4}{8} \left( \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{\beta^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i}{m_i} \frac{p_k}{m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \\ &\quad + \frac{\beta^3}{6} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - \frac{\beta^2}{4} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \end{aligned} \right\} \quad (33.10)$$

La suma estadística buscada (33.4) es igual a la integral

$$Z = \int' (1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma. \quad (33.11)$$

Es fácil ver que en esta integral se anula el término de primer orden en  $\hbar$ . En efecto, en este término el integrando  $\chi_1 e^{-\beta E(p, q)}$  es una función impar de los impulsos ( $E(p, q)$  es una función cuadrática de los impulsos, y  $\chi_1$ , de acuerdo con (33.10), es función lineal de los mismos) y por ello al integrar respecto de éstos la integral se anula. De esta manera, escribiremos (33.11) en la forma

$$Z = (1 + \hbar^2 \bar{\chi}_2) \int' e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma,$$

donde hemos introducido el valor  $\chi_2$  promediado mediante la distribución clásica de Gibbs:

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\int' \chi_2 e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma}{\int' e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma},$$

Substituyendo esta expresión para la suma estadística en la fórmula (31.3), se obtiene para la energía libre:

$$F = F_{cl} - \frac{1}{\beta} \ln (1 + \hbar^2 \bar{\chi}_2)$$

o, con la misma precisión:

$$F = F_{cl} - \frac{\hbar^2}{\beta} \bar{\chi}_2. \quad (33.12)$$

Hemos designado aquí mediante  $F_{cl}$  la expresión de la energía libre en la estadística clásica (fórmula (31.5)).

Así, pues, el término que sigue al término clásico en el desarrollo de la energía libre resulta ser de segundo orden respecto de  $\hbar$ . Esta circunstancia no es casual. En la ecuación (33.8), que resolvemos siguiendo el método de las aproximaciones sucesivas, la constante cuántica aparece solamente en la forma  $i\hbar$ ; por ello, también el desarrollo que se obtiene es un desarrollo en potencias de  $i\hbar$ . Pero en la energía libre, que es una magnitud real, pueden figurar solamente potencias reales de  $i\hbar$ . Por consiguiente, el desarrollo que hemos efectuado aquí de la energía libre (que no tiene en cuenta efectos de intercambio) es un desarrollo en potencias pares de  $\hbar$ .

Nos falta calcular el valor medio  $\bar{\chi}_2$ . Vimos en el § 29, que en la estadística clásica las distribuciones de probabilidad para las coordenadas y los impulsos son independientes. Por ello, se puede promediar separadamente respecto de los impulsos y respecto de las coordenadas.

El valor medio del producto de dos impulsos diferentes es, evidentemente, igual a cero:  $\overline{p_i p_k} = \bar{p}_i \bar{p}_k = 0$ . En cambio, el valor medio del cuadrado  $\overline{p_i^2}$  es igual a  $m_i/\beta$ . Cabe escribir, por lo tanto:

$$\overline{p_i p_k} = \frac{m_i}{\beta} \delta_{ik}$$

donde  $\delta_{ik} = 1$  para  $i = k$  y 0 para  $i \neq k$ . Una vez efectuado, mediante esta fórmula, el promedio con relación a los impulsos, obtenemos para  $\chi_2$  la expresión siguiente:

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\beta^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \overline{\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2} \right) - \frac{\beta^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}. \quad (33.13)$$

Ambos términos se pueden aquí reunir en uno, ya que los valores medios que aquí aparecen están ligados por la relación

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}} = \beta \left( \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}} \right)^2. \quad (33.14)$$

Es fácil cerciorarse de la validez de esta igualdad observando que

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U} dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U} + \beta \int \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 e^{-\beta U} dq_i.$$

En el cálculo de  $\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}$  el primer término del segundo miembro dará una expresión que es un efecto de superficie; en virtud del carácter macroscópico del cuerpo, podemos despreciarlo completamente frente al segundo término, que da un efecto de volumen.

Una vez substituida la expresión obtenida así para  $\chi_2$  en la fórmula (33.12) y substituyendo  $\beta$  por  $1/T$ , encontraremos la siguiente expresión final para la energía libre:

$$F = F_{cl} + \frac{\hbar^2}{24 T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \overline{\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2}. \quad (33.15)$$

Vemos que la corrección al valor clásico resulta ser una cantidad siempre positiva, que se determina por los valores medios de los cuadrados de las fuerzas que actúan sobre las partículas. Esta corrección disminuye al aumentar la masa de las partículas y al crecer la temperatura.

De acuerdo con lo dicho más arriba, el término siguiente del desarrollo que aquí efectuamos sería de cuarto orden. Esta circunstancia ofrece la posibilidad de calcular, de modo por completo independiente, el término de orden  $\hbar^3$  que aparece en la energía libre debido a las características peculiares de la suma respecto de los impulsos y ligadas con la identidad mecanicocuántica de las partículas. Este término coincide formalmente con el término correctivo que aparece en el cálculo análogo para un gas perfecto, y viene determinado por la fórmula (55.14)

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V T^{1/2} m^{3/2}} \quad (33.16)$$

(para un cuerpo constituido por  $N$  partículas idénticas). El signo superior corresponde a la estadística de Fermi, y el inferior, a la estadística de Bose;  $g$  es la multiplicidad total de la degeneración asociada con las posibles direcciones de los momentos cinéticos — tanto el electrónico como el nuclear.

Las fórmulas obtenidas permiten también calcular los términos correctivos en las funciones de distribución de las probabilidades de las coordenadas y de los impulsos de los átomos del cuerpo. De acuerdo con los resultados generales obtenidos en el § 5, la distribución de probabilidades de los impulsos se obtiene integrando  $I$  respecto de  $dq$  (véase (5.10)):

$$dw_p = \text{const } dp \int I dq.$$

El término  $\chi_1 e^{-\beta E(p, q)}$  en  $I$  contiene una derivada total respecto de las coordenadas, y al integrar con relación a éstas da una cantidad que constituye un efecto de superficie y que se puede omitir. De esta manera tenemos:

$$dw_p = \text{const } e^{-\beta \sum_i (p_i^2/2m_i)} dp \int (1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\beta U} dq.$$

Los términos tercero y cuarto en la expresión (33.10) para  $\chi_2$  darán una pequeña cantidad constante (que no contiene los impulsos) como resultado de la integración respecto de las coordenadas, cantidad que se puede despreciar dentro de la misma aproximación. Agrupando también en el coeficiente constante el factor  $\int e^{-\beta U} dq$ , obtendremos:

$$dw_p = \text{const } e^{-\beta \sum_i (p_i^2/2m_i)} \left[ 1 - \frac{\hbar^2 \beta^4}{8} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} + \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2 \beta^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right] dp.$$

Los valores medios que aquí intervienen están ligados por las relaciones

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k}} = \beta \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_k}}$$

(análogas a las (33.14)). Por ello se tiene:

$$dw_p = \text{const } e^{-\beta \sum_i (p_i^2/2m_i)} \left[ 1 + \frac{\hbar^2 \beta^4}{24} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k}} \right] dp. \quad (33.17)$$

Esta expresión conviene escribirla finalmente en la forma que sigue:

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24 T^3} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k}} \right] \right\} dp. \quad (33.18)$$

substituyendo, con la misma precisión, los paréntesis rectos en (33.17) por la correspondiente expresión exponencial.

Vemos así que la corrección a la función de distribución clásica de los impulsos se reduce a que a la energía cinética se añade en el exponente una expresión cuadrática respecto de los impulsos, con coeficientes que dependen de la ley de interacción de las partículas del cuerpo.

Si queremos hallar la distribución de probabilidades para uno cualquiera de los impulsos  $p_i$ , hay que integrar (33.17) con relación a todos los demás impulsos. Al hacerlo, todos los términos con cuadrados  $p_k^2$ ,  $k \neq i$ , dan cantidades constantes que se pueden despreciar por comparación con la unidad, y los términos que contienen productos de impulsos diferentes se anulan. En definitiva, obtenemos, pasando de nuevo a la forma exponencial:

$$dw_{p_i} = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{p_i^2}{2m_i T} \left[ 1 - \frac{\hbar^2}{12T^3 m_i} \overline{\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2} \right] \right\} dp_i. \quad (33.19)$$

Vemos así que la expresión obtenida difiere de la maxwelliana tan sólo en la sustitución de la temperatura real  $T$  por una cierta «temperatura efectiva» más alta:

$$dw_{p_i} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{p_i^2}{2m_i T_{\text{eff}}} \right\} dp_i,$$

donde

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{\hbar^2}{12T^2 m_i} \overline{\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2}.$$

De manera análoga se puede calcular la función distribución de las coordenadas corregida. Se obtiene ésta integrando  $I$  respecto de los impulsos:

$$dw_q = \text{const} dq \int I dp.$$

Los mismos cálculos mediante los cuales se obtuvo la expresión (33.13) conducen al siguiente resultado:

$$dw_q = \text{const} e^{-\beta U} \left[ 1 + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - \frac{\hbar^2 \beta^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right] dq,$$

o bien, en forma exponencial:

$$\begin{aligned} dw_q = \text{const} \cdot \exp & \left\{ -\frac{1}{T} \left[ U - \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\hbar^2}{12T} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right] \right\} dq. \end{aligned} \quad (33.20)$$

### § 34. La distribución de Gibbs para cuerpos en rotación

El problema de las relaciones termodinámicas para cuerpos en rotación se consideró ya en el § 26. Veamos ahora cómo debe formularse para ellos la distribución de Gibbs; con esto quedará por completo resuelto el problema que plantean sus propiedades estadísticas. En lo que concierne a un movimiento de translación uniforme, en virtud del principio de relatividad de Galileo dicho movimiento, conforme se indicó ya en el § 26, influye sobre las propiedades estadísticas tan sólo de manera trivial y, por consiguiente, no merece un análisis particular.

En un sistema de coordenadas que gira con el cuerpo vale la distribución ordinaria de Gibbs; en la estadística clásica

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[F' - E'(p, q)]/T} \quad (34.1)$$

donde  $E'(p, q)$  es la energía del cuerpo en este sistema como función de las coordenadas y de los impulsos de sus partículas, y  $F'$  es la energía libre en este mismo sistema (¡que en absoluto coincide, sin embargo, con la energía libre del cuerpo en reposo!). La energía  $E'(p, q)$  está ligada con la energía  $E(p, q)$  en el sistema inmóvil por la relación

$$E'(p, q) = E(p, q) - \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{M}(p, q) \quad (34.2)$$

donde  $\boldsymbol{\Omega}$  es la velocidad angular de rotación, y  $\mathbf{M}(p, q)$ , el momento cinético del cuerpo (véase § 26). Substituyendo (34.2) en (34.1) hallaremos la distribución de Gibbs para el cuerpo en rotación en la forma \*

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[F' - E(p, q) + \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{M}(p, q)]/T} \quad (34.3)$$

En la estadística clásica, la distribución de Gibbs para un cuerpo en rotación se puede representar también en otra forma. Utilicemos para ello la expresión siguiente de la energía del cuerpo en el sistema de coordenadas en rotación:

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2} \sum m(\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})^2 + U, \quad (34.4)$$

donde  $v'$  son las velocidades de las partículas respecto de dicho sistema y  $\mathbf{r}$  sus vectores posición\*\*. Representando por

\* La distribución (34.3), al igual que la distribución ordinaria de Gibbs, está por completo de acuerdo con el resultado obtenido en el § 4 partiendo del teorema de Liouville [fórmula (4.2)]; el logaritmo de la función de distribución es función lineal de la energía y del momento cinético del cuerpo.

\*\* Véase *Mecánica*, § 39.

$$E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U \quad (34.5)$$

la parte de la energía que no depende de  $\Omega$ , obtenemos la distribución de Gibbs en la forma

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left\{ \frac{F' - E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum m(\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})^2}{T} \right\}.$$

La función  $\varrho$  determina la probabilidad referida al elemento de volumen del espacio de las fases

$$dx_1 dy_1 dz_1 \dots dp'_{1x} dp'_{1y} dp'_{1z} \dots,$$

donde  $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m(\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})$  son los impulsos de las partículas del cuerpo \*. Dado que al hallar las diferenciales de los impulsos deben considerarse constantes las coordenadas, se tendrá  $dp' = m dv'$  y podemos escribir como sigue la distribución de probabilidades expresada en función de las coordenadas y de las velocidades de las partículas:

$$dw = C \exp \left\{ \frac{F'}{T} - \frac{1}{T} \left[ E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) - \sum \frac{m}{2} (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})^2 \right] \right\} \times \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 \dots dv'_{1x} dv'_{1y} dv'_{1z}, \quad (34.6)$$

donde hemos designado por  $C$ , para abreviar, el factor  $(2\pi\hbar)^{-s}$  junto con el producto de las masas de las partículas, que resulta al pasar de las diferenciales de los impulsos a las diferenciales de las velocidades.

Para un cuerpo en reposo tendríamos

$$dw = Ce^{[F - E_0(\mathbf{r}, \mathbf{r})]/T} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \quad (34.7)$$

con exactamente la misma expresión (34.5) para  $E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$  — ahora como función de las velocidades en el sistema de coordenadas inmóvil. Vemos de esta manera que, en el caso de un cuerpo en rotación, la distribución de Gibbs para las coordenadas y las velocidades difiere de la distribución para un cuerpo en reposo solamente en una energía potencial suplementaria, igual a

$$-\frac{1}{2} \sum m(\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})^2.$$

Con otras palabras, para las propiedades estadísticas de un cuerpo, la rotación resulta equivalente a la aparición de un cierto campo exterior, que corresponde a las fuerzas centrífugas. Las fuerzas de Coriolis, en cambio, no influyen sobre estas propiedades.

\* Véase *Mecánica*, § 39.

Sin embargo, hay que subrayar que este último resultado se refiere solamente a la estadística clásica. En el caso cuántico, el operador estadístico para un cuerpo en rotación viene dado por la expresión

$$\hat{w} = e^{(F' - \hat{H} + \boldsymbol{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{M}})/T} \quad (34.8)$$

análoga a la expresión (34.3). Este operador se puede reducir formalmente a una expresión que corresponde a la (34.6), en la que las velocidades  $\mathbf{v}'$  se substituyen por los operadores  $\hat{\mathbf{v}}' = (\hat{\mathbf{p}}'/m) - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}$ . Sin embargo, las componentes de este operador vectorial no comutarán ya entre sí, como ocurría para el operador  $\hat{\mathbf{v}}$  de la velocidad en el sistema inmóvil; como consecuencia, los operadores estadísticos que corresponden a las expresiones (34.6) y (34.7), en general, diferirán fundamentalmente entre sí, incluso aparte de la existencia de la energía centrífuga en uno de ellos.

### § 35. La distribución de Gibbs cuando varía el número de partículas

Hasta aquí siempre hemos supuesto, implícitamente, que el número de partículas en el cuerpo es una cantidad constante dada. Al hacerlo, a propósito dejábamos a un lado el hecho de que, en realidad, entre diferentes subsistemas puede tener lugar un intercambio de partículas. Con otras palabras, el número de partículas  $N$  en un subsistema fluctuará inevitablemente, oscilando en torno de su valor medio. Para formular correctamente qué entendemos aquí por número de partículas, llamaremos subsistema a la parte de un sistema que ocupa un determinado volumen; entenderemos entonces por  $N$  el número de partículas que se encuentran en este volumen \*.

Se plantea así la cuestión de generalizar la distribución de Gibbs al caso de cuerpos con un número variable de partículas. Daremos aquí las fórmulas para cuerpos constituidos por partículas idénticas; la generalización ulterior a sistemas que contienen partículas diferentes, es obvia (§ 86).

La función distribución depende ahora no solamente de la energía del estado cuántico, sino también del número de partículas  $N$  en el cuerpo, siendo, claro está, también los propios niveles de energía  $E_{nN}$  diferentes para diferentes  $N$  (este hecho se indica mediante el subíndice  $N$ ). La probabilidad de que el cuerpo contenga  $N$  partículas a la vez que se encuentra en el  $n$ -ésimo estado se representará por  $w_{nN}$ .

La forma de esta función se puede determinar siguiendo exactamente el mismo método que se aplicó para obtener la función  $w_n$  en el § 28. La única diferencia consiste en que la entropía del medio será ahora función, no sólo de su energía  $E'$ , sino también del número de partículas  $N'$  en el mismo:  $S' = S'(E', N')$ . Haciendo  $E' = E^{(0)} - E_{nN}$  y  $N' = N^{(0)} - N$  ( $N$  es el número de partículas en el cuerpo,  $N^{(0)}$

\* Ya al deducir la distribución de Gibbs en el § 28, considerábamos en realidad los subsistemas precisamente en este sentido; al pasar de la fórmula (28.2) a la (28.3), derivábamos la entropía suponiendo constante el volumen del cuerpo (por consiguiente, también el del medio).

es el número total dado de partículas en todo el sistema aislado, grande comparado con  $N$ ), tendremos, según (28.2):

$$w_{nN} = \text{const} \exp \left\{ S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \right\}$$

(como en el § 28, consideramos constante la cantidad  $\Delta E'$ ).

Desarrollemos ahora  $S'$  en potencias de  $E_{nN}$  y  $N$ , limitándonos de nuevo a los términos lineales. De la igualdad (24.5), escrita en la forma

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

se sigue que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T},$$

Por ello,

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \cong S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

donde el potencial químico  $\mu$  (como también la temperatura) es el mismo para el cuerpo y el medio en virtud de las condiciones de equilibrio.

Obtenemos así para la función distribución la expresión siguiente:

$$w_{nN} = A e^{(\mu N - E_{nN})/T}. \quad (35.1)$$

La constante de normalización  $A$  se puede expresar en función de magnitudes termodinámicas de manera análoga a como se procedió en el § 31. Calculemos la entropía del cuerpo:

$$S = - \overline{\ln w_{nN}} = - \ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{E}{T},$$

de donde

$$T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}.$$

Pero  $\bar{E} - TS = F$ , y la diferencia  $F - \mu \bar{N}$  es el potencial termodinámico  $\Omega$ . De esta manera,  $T \ln A = \Omega$ , y podemos escribir (35.1) también en la forma

$$w_{nN} = e^{(\Omega + \mu N - E_{nN})/T}. \quad (35.2)$$

Esta es la fórmula final de la distribución de Gibbs cuando es variable el número de partículas.

La condición de normalización para la distribución (35.2) exige que se haga igual a la unidad el resultado de sumar  $w_{nN}$ , primero, con relación a todos los estados cuánticos (para un  $N$  dado) y, luego, respecto de todos los valores de  $N$ :

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\Omega/T} \sum_N (e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}) = 1.$$

A partir de aquí obtenemos para el potencial termodinámico  $\Omega$  la siguiente expresión

$$\Omega = -T \ln \sum_N [e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}]. \quad (35.3)$$

Esta fórmula, junto con la fórmula (31.3), puede servir para calcular las temperaturas termodinámicas de los diferentes cuerpos. La fórmula (31.3) da la energía libre del cuerpo en función de  $T$ ,  $N$  y  $V$ , y (35.3), el potencial  $\Omega$  como función de  $T$ ,  $\mu$  y  $V$ .

En la estadística clásica escribiremos la distribución de probabilidades en la forma

$$dw_N = \varrho_N dp^{(N)} dq^{(N)},$$

donde

$$\varrho_N = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[\Omega + \mu N - E_N(p, q)]/T}. \quad (35.4)$$

Representaremos la variable  $N$  como subíndice en la función distribución; este mismo subíndice atribuimos al elemento de volumen del espacio de las fases, subrayando con esto que a cada valor  $N$  corresponde su propio espacio de las fases (con su número de dimensiones  $2s$ ). La fórmula para  $\Omega$  se escribirá, de acuerdo con esto, en la forma

$$\Omega = -T \ln \{ \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p, q)/T} d\Gamma_N \}. \quad (35.5)$$

Finalmente, algunas palabras acerca de la relación entre la distribución de Gibbs con un número variable de partículas (35.2) deducida aquí y la distribución anterior (31.1). Es claro, ante todo, que en la determinación de todas las propiedades estadísticas de un cuerpo, salvo únicamente las fluctuaciones del número total de partículas en el mismo, ambas distribuciones son del todo equivalentes. Prescindiendo de las fluctuaciones del número  $N$ , obtenemos  $\Omega + \mu N = F$  y la distribución (35.2) coincide exactamente con (31.1).

La relación entre las distribuciones (31.1) y (35.2) es análoga, en cierto sentido, a la que existe entre las distribuciones microcanónica y canónica. Describir un

subsistema mediante la distribución microcanónica equivale a despreciar las fluctuaciones de su energía total; la distribución canónica, en cambio, tiene en cuenta estas fluctuaciones en su forma ordinaria (31.1). Al mismo tiempo, esta última no tiene en cuenta las fluctuaciones del número de partículas; cabe decir de ella que es « microcanónica respecto del número de partículas ». La distribución (35.2), en cambio, es « canónica » tanto con relación a la energía como al número de partículas.

De esta manera, las tres distribuciones — la microcanónica y las dos formas de la distribución de Gibbs — son útiles, en principio, para determinar las propiedades termodinámicas de un cuerpo. Desde este punto de vista, la única diferencia consiste en el grado matemático de conveniencia. La distribución microcanónica es, de hecho, la más incómoda y nunca se aplica a dicho fin. La más conveniente, en cambio, es de ordinario la distribución de Gibbs con un número variable de partículas

### § 36. Deducción de las relaciones termodinámicas a partir de la distribución de Gibbs

La distribución de Gibbs desempeña un papel fundamental en toda la estadística, por lo que presentaremos aquí otro método todavía para justificarla. En esencia, esta distribución se dedujo ya en los §§ 4 y 6 directamente a partir del teorema de Liouville. Vimos que la aplicación de este teorema (junto con ciertas consideraciones acerca de la multiplicabilidad de las funciones distribución de los subsistemas) permite llegar a la conclusión que el logaritmo de la función distribución de un subsistema debe ser función lineal de su energía:

$$\log w_n = \alpha + \beta E_n \quad (36.1)$$

siendo iguales los coeficientes  $\beta$  para todos los subsistemas del sistema aislado en cuestión (véase (6.4), y en el caso clásico, la correspondiente relación (4.5)). De aquí se sigue

$$w_n = e^{\alpha + \beta E_n};$$

si se introducen de manera formal las notaciones

$$\beta = -\frac{1}{T}, \quad \alpha = \frac{F}{T}$$

esta expresión coincide en forma con la distribución de Gibbs (31.1). Queda por demostrar que de la propia distribución de Gibbs, es decir, de manera puramente estadística, es posible deducir las relaciones termodinámicas fundamentales.

Vimos ya que la cantidad  $\beta$  y, por consiguiente, también  $T$ , debe ser la misma para todas las partes de un sistema que se encuentra en equilibrio. Además, es evi-

dente que ha de ser  $\beta < 0$ , es decir,  $T > 0$ ; de lo contrario la suma de normalización  $\sum w_n$  divergiría necesariamente (ya que, debido a la existencia de la energía cinética de las partículas, la energía  $E_n$  puede tomar valores tan grandes cuanto se quiera). Todas estas propiedades coinciden con las propiedades fundamentales de la temperatura termodinámica.

Para deducir una relación cuantitativa partiremos, en cambio, de la condición de normalización

$$\sum_n e^{(F-E_n)/T} = 1.$$

Derivemos esta igualdad considerando el primer miembro como función de  $T$  y de ciertas cantidades  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  que caracterizan las condiciones externas en que se encuentra el cuerpo considerado; estas magnitudes pueden determinar, por ejemplo, la forma y las dimensiones del volumen ocupado por el cuerpo. Los niveles de energía  $E_n$  dependen paramétricamente de los valores  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$

Efectuando la derivación, escribiremos:

$$\sum \frac{w_n}{T} \left[ dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F - E_n}{T} dT \right] = 0$$

(para abreviar, consideramos aquí tan sólo un parámetro externo  $\lambda$ ). De aquí resulta

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T} \left( F - \sum_n w_n E_n \right).$$

En el primer miembro de la igualdad es  $\sum w_n = 1$ , y en el segundo,

$$\sum_n w_n E_n = \bar{E}, \quad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}}.$$

Teniendo también en cuenta que  $F - \bar{E} = -TS$  y que \*

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} = \overline{\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda}}, \quad (36.2)$$

\* Si el hamiltoniano  $H$  (y con él también sus valores propios  $E_n$ ) depende de un parámetro  $\lambda$ , se tiene

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right)_{nn}$$

(véase *Mecánica cuántica*, § 11, problema), de donde resulta la fórmula (36.2), una vez efectuado el promedio estadístico.

obtenemos finalmente:

$$dF = -SdT + \frac{\overline{\partial H}}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Ésta es precisamente la forma general de la diferencial de la energía libre.

De esta misma manera se puede obtener también la distribución de Gibbs con un número variable de partículas. Si se considera este número como una variable dinámica, es claro que también ella será una «integral del movimiento» (para un sistema aislado) y, además, aditiva. Por ello, deberemos escribir:

$$\log w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N \quad (36.3)$$

donde  $\gamma$ , al igual que  $\beta$ , debe ser la misma para todas las partes del sistema en equilibrio. Haciendo

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T},$$

obtenemos una distribución de la forma (35.2), y luego, siguiendo el mismo método empleado más arriba, se puede obtener la expresión correspondiente para la diferencial del potencial  $\Omega$ .

## CAPÍTULO 4

### EL GAS PERFECTO

#### § 37. La distribución de Boltzmann

Uno de los más importantes objetos de estudio de la estadística física es el llamado *gas perfecto*. Con este nombre se entiende un gas en el cual la interacción entre sus partículas (moléculas) es tan débil que se puede despreciar. Esta posibilidad de prescindir de la interacción puede estar justificada físicamente bien porque la interacción de las partículas sea pequeña, cualquiera que sea la distancia entre ellas, bien porque el gas está suficientemente enrarecido. En este último caso, que es el más importante, el enrarecimiento del gas conduce a que sus moléculas se encuentren casi siempre a considerables distancias unas de otras, de modo que a tales distancias las fuerzas de interacción son ya prácticamente nulas.

La ausencia de interacción entre las moléculas permite reducir el problema cuántico de determinar los niveles de energía  $E_n$  de todo el gas en conjunto al problema de determinar los niveles de energía de una molécula individual. Estos niveles los designaremos por  $\varepsilon_k$ , donde el subíndice  $k$  representa el conjunto de los números cuánticos que determinan el estado de una molécula. Las energías  $E_n$  se expresan entonces como suma de las energías de cada una de las moléculas.

Sin embargo, no hay que perder de vista que incluso cuando no existe una interacción dinámica directa, en la mecánica cuántica encontramos una peculiar influencia mutua de las partículas que está ligada con su identidad (los llamados *efectos de intercambio*). Así, si las partículas «obedecen a la estadística de Fermi», dicha influencia se manifiesta en que en cada estado cuántico no pueden encontrarse simultáneamente más de una partícula \*; una influencia análoga, pero que se manifiesta de otra manera, tiene lugar también en el caso de las partículas que «obedecen a la estadística de Bose».

\* Haremos notar que cuando se hable de estado cuántico de una partícula individual, nos referimos siempre a estados completamente determinados por un conjunto de valores de todos los números cuánticos (incluida la orientación del momento cinético de la partícula, si es que ésta lo posee). No hay que confundir esos estados con los niveles cuánticos de energía — a un mismo nivel energético puede corresponder toda una serie de diferentes estados cuánticos (si el nivel es degenerado).

Designemos por  $n_k$  el número de partículas del gas que se encuentran en el  $k$ -ésimo estado cuántico; los números  $n_k$  se llaman a veces *números de ocupación* de los diferentes estados cuánticos. Planteémos el problema de calcular los valores medios  $\bar{n}_k$  de estos números, estudiando con detalle el caso extraordinariamente importante en que todos los números

$$\bar{n}_k \ll 1 \quad (37.1)$$

Este caso corresponde físicamente al de un gas suficientemente enrarecido. En lo que sigue se establecerá un criterio que garantiza el cumplimiento de esta condición, pero ya ahora indicaremos que, de hecho, se cumple para todos los gases moleculares o atómicos ordinarios. Esta condición se violaría solamente para densidades tan grandes, que la materia en modo alguno se podría considerar entonces efectivamente como un gas perfecto.

La condición  $\bar{n}_k \ll 1$  para los números de ocupación medios significa que, en cada instante, en cada estado cuántico no se encuentra de hecho más de una partícula. Debido a ello se puede prescindir no solamente de las fuerzas de interacción directa de las partículas, sino también de la influencia mutua cuántica indirecta que hemos recordado más arriba. Esta circunstancia permite a su vez aplicar a las moléculas individuales la fórmula de distribución de Gibbs.

En efecto, la distribución de Gibbs se dedujo para cuerpos que son relativamente pequeños, aunque a la vez partes macroscópicas de grandes sistemas aislados. El carácter macroscópico de los cuerpos ofrecía la posibilidad de considerarlos como cuasiasislados, es decir, de prescindir, en cierto sentido, de sus interacciones con otras partes del sistema. En el caso considerado, las moléculas individuales del gas son sistemas cuasiasislados, aunque de ninguna manera se pueden considerar como cuerpos macroscópicos.

Aplicando a las moléculas del gas la fórmula de distribución de Gibbs, podemos afirmar que la probabilidad de que una molécula se encuentre en el  $k$ -ésimo estado, y por ello también el número medio  $\bar{n}_k$  de moléculas en este estado, es proporcional a  $e^{-\epsilon_k/T}$ , es decir,

$$\bar{n}_k = ae^{-\epsilon_k/T}, \quad (37.2)$$

donde  $a$  es una constante que se determina por la condición de normalización

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (37.3)$$

( $N$  es el número total de partículas del gas). La distribución de moléculas de un gas perfecto entre los diferentes estados determinada por la fórmula (37.2) se llama *distribución de Boltzmann* (fue descubierta por BOLTZMANN para la estadística clásica en 1877).

El coeficiente constante en (37.2) se puede expresar en función de las magnitudes

termodinámicas del gas. Para ello daremos todavía otra demostración de dicha fórmula basada en la aplicación de la distribución de Gibbs al conjunto de todas las partículas del gas que se encuentran en un estado cuántico dado. Es válido proceder así (incluso si los números  $n_k$  no son pequeños), ya que no existen fuerzas de interacción directa entre estas partículas y las restantes (al igual que no existen entre las partículas del gas perfecto en general) y los efectos cuánticos de intercambio se presentan solamente para partículas que se encuentran en un mismo estado. Suponiendo en la fórmula general de la distribución de Gibbs con un número variable de partículas (35.2) que  $E = n_k \epsilon_k$ ,  $N = n_k$  y añadiendo el subíndice  $k$  a la magnitud  $\Omega$ , obtenemos la distribución de probabilidades de los diferentes valores  $n_k$  en la forma

$$w_{nk} = e^{[\Omega_k + n_k(\mu - \epsilon_k)]/T}. \quad (37.4)$$

En particular,  $w_0 = e^{\Omega_k/T}$  es la probabilidad de que ninguna partícula se encuentre en el estado considerado. En el caso que aquí nos interesa, en el que  $\bar{n}_k \ll 1$ , la probabilidad  $w_0$  es próxima a la unidad; por consiguiente, en la expresión

$$w_1 = e^{(\Omega_k + \mu - \epsilon_k)/T}$$

para la probabilidad de encontrar una partícula en el  $k$ -ésimo estado, se puede hacer, prescindiendo de términos de orden superior de pequeñez,  $e^{\Omega_k/T} = 1$ . Entonces

$$w_1 = e^{(\mu - \epsilon_k)/T}.$$

En lo que concierne a las probabilidades de los valores  $n_k \gg 1$ , en esta misma aproximación deben hacerse iguales a cero. Por ello,

$$\bar{n}_k = \sum w_{nk} n_k = w_1 \cdot 1$$

y obtenemos la distribución de Boltzmann en la forma

$$\bar{n}_k = e^{(\mu - \epsilon_k)/T}. \quad (37.5)$$

De esta manera, el coeficiente en la fórmula (37.2) se expresa en función del potencial químico del gas.

### § 38. La distribución de Boltzmann en la estadística clásica

Si el movimiento de las moléculas del gas (y de los átomos que las forman) obedeciera a la mecánica clásica, en vez de la distribución en estados cuánticos podría-

mos introducir la distribución de las moléculas en el espacio de las fases, es decir, según los impulsos y las coordenadas. Sea  $dN$  el número medio de moléculas «incluidas» en un elemento de volumen del espacio de las fases de una molécula  $dp dq = dp_1 \dots dp_r dq_1 \dots dq_r$  ( $r$  es el número de grados de libertad de una molécula). Escribiremos este número en la forma

$$dN = n(p, q) d\tau, \quad d\tau = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^r} \quad (38.1)$$

y llamaremos a  $n(p, q)$  *densidad en el espacio de las fases* (aunque  $d\tau$  difiere de un elemento de volumen de dicho espacio en el factor  $(2\pi\hbar)^{-r}$ ). En vez de (37.5) obtenemos ahora

$$n(p, q) = e^{\mu - \epsilon(p, q)/T} \quad (38.2)$$

donde  $\epsilon(p, q)$  es la energía de una molécula en función de las coordenadas y de los impulsos de sus átomos.

Sin embargo, por lo general no todo el movimiento de la molécula resulta ser cuasiclásico, sino solamente el movimiento que corresponde a una parte de sus grados de libertad. En particular, en un gas que no se encuentre en un campo exterior, es siempre cuasiclásico el movimiento de translación de las moléculas. La energía cinética del movimiento de translación aparece entonces en la energía  $\epsilon_k$  de una molécula como un sumando independiente, y la parte restante de la energía no contiene ni las coordenadas  $x, y, z$  ni los impulsos  $p_x, p_y, p_z$  del centro de masas de la misma. Esta circunstancia permite separar en la fórmula general de la distribución de Boltzmann un factor que determina la distribución de las moléculas del gas respecto de dichas variables. Es evidente que la distribución de las moléculas en el volumen ocupado por el gas será uniforme, simplemente, y el número de moléculas que, por unidad de volumen, tienen impulsos (del movimiento de translación) en intervalos dados  $dp_x, dp_y, dp_z$  toma la forma de la distribución de Maxwell

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi m T)^{3/2}} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m T} dp_x dp_y dp_z, \quad (38.3)$$

$$dN_v = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2T} dv_x dv_y dv_z \quad (38.4)$$

( $m$  es la masa de una molécula), normalizada a  $N/V$  partículas por unidad de volumen.

Consideremos ahora un gas que se encuentra en un campo exterior en el que la energía potencial de una molécula es función sólo de las coordenadas de su centro de masas:  $u = u(x, y, z)$  (tal es, por ejemplo, el campo gravitatorio). Si, como ocurre casi siempre en la práctica, el movimiento de translación en este campo es cuasi-

clásico,  $u(x, y, z)$  aparece en la energía de una molécula como sumando independiente. La distribución de Maxwell de las moléculas según las velocidades se conserva invariable, claro está, mientras que la distribución según las coordenadas del centro de masas se determina por la fórmula

$$dN_r = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} dV. \quad (38.5)$$

Esta fórmula da el número de moléculas en el elemento de volumen espacial  $dV = dx dy dz$ ; la cantidad

$$n(r) = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} \quad (38.6)$$

por lo tanto, representa la densidad de partículas. La constante  $n_0$  es la densidad en los puntos en los que  $u = 0$ . La fórmula (38.6) se llama *fórmula de Boltzmann*.

En particular, en un campo gravitatorio uniforme dirigido a lo largo del eje  $z$ , es  $u = mgz$  y la distribución de densidad del gas viene determinada por la llamada *fórmula barométrica*

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T}, \quad (38.7)$$

donde  $n_0$  es la densidad al nivel  $z = 0$ .

A grandes distancias de la Tierra, su campo gravitatorio debe representarse por su expresión newtoniana exacta, con lo que la energía potencial  $u$  tiende a cero en el infinito. Según la fórmula (38.6), la densidad del gas debería tender entonces en el infinito a un valor finito no nulo. Sin embargo, una cantidad finita de gas no se puede distribuir en un volumen infinito con una densidad que no se anule en ninguna parte. Esto significa que, en el campo gravitatorio, un gas (la atmósfera) no puede encontrarse en equilibrio y debe difundirse continuamente en el espacio.

#### PROBLEMAS

- Hallar la densidad de un gas en un cilindro de radio  $R$  y longitud  $l$  que gira en torno de un eje con velocidad  $\Omega$  (en el cilindro hay en total  $N$  moléculas).

*Solución.* En el § 34 se indicó que la rotación de un cuerpo como un todo es equivalente a un campo exterior con una energía poencial  $-1/2m\Omega^2r^2$  ( $r$  es la distancia al eje de rotación). Por ello, la densidad del gas es

$$n(r) = Ae^{m\Omega^2r^2/2T}.$$

La normalización da:

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 R^2/2T}}{2\pi Tl(e^{m\Omega^2 R^2/2T}-1)}.$$

- Hallar la distribución de las partículas según sus impulsos para un gas perfecto relativista.

*Solución.* La energía de una partícula relativista se expresa en función de su impulso mediante la igualdad  $\epsilon = c \sqrt{m^2c^2 + p^2}$  ( $c$  es la velocidad de la luz). La distribución en impulsos normalizada es

$$dN_p = \frac{N}{V} \frac{\exp\left\{-\frac{c\sqrt{(m^2c^2+p^2)}}{T}\right\}}{2\left(\frac{T}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\frac{mc^2}{T}\right) + \frac{T}{mc^2} K_0\left(\frac{mc^2}{T}\right)} \frac{dp_x dp_y dp_z}{4\pi(mc)^3}$$

donde  $K_0$ ,  $K_1$  son las funciones de McDonald (funciones de Hankel de argumento imaginario). En el cálculo de la integral de normalización se han utilizado las fórmulas:

$$\int_0^\infty e^{-z \cosh t} \operatorname{senh}^2 t dt = \frac{1}{z} K_1(z),$$

$$K'_1(z) = -\frac{1}{z} K_1(z) - K_0(z).$$

### § 39. Colisiones de las moléculas

Las moléculas de un gas encerrado en una vasija chocan en su movimiento con las paredes de la misma. Calculemos el número medio de choques de las moléculas del gas por unidad de superficie de pared y por unidad de tiempo.

Elijamos un elemento cualquiera de superficie de pared del recipiente e introduzcamos un sistema de coordenadas con el eje  $z$  dirigido perpendicularmente a este elemento de superficie (que podemos ahora escribir en la forma  $dx dy$ ). De las moléculas del gas, en la unidad de tiempo llegan hasta la pared del recipiente, es decir, chocan con ella, únicamente aquéllas cuyas coordenadas  $z$  no son mayores que la componente  $v_z$  de su velocidad respecto de dicho eje (la cual, claro está, debe, además, estar dirigida hacia la pared, y no en sentido opuesto).

El número  $d\nu_v$  de choques de las moléculas por unidad de tiempo (referido a la unidad de superficie de la pared), en los cuales las componentes de la velocidad se encuentran en intervalos dados  $dv_x$ ,  $dv_y$ ,  $dv_z$  se obtiene, por consiguiente, multiplicando la distribución (38.4) por el volumen del cilindro de base  $1 \text{ cm}^2$  y altura igual a  $v_z$ . Obtenemos entonces:

$$d\nu_v = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2T} v_z dv_x dv_y dv_z. \quad (39.1)$$

A partir de aquí es fácil hallar el número total  $\nu$  de choques de las moléculas del gas con la unidad de superficie de pared del recipiente y en la unidad de tiempo. Para ello integremos (39.1) respecto de todas las velocidades  $v_z$  de  $0$  a  $\infty$  y respecto de  $v_x$  y  $v_y$  de  $-\infty$  a  $+\infty$  (al integrar respecto de  $v_z$  no hay que hacerlo de  $-\infty$

a 0, ya que para  $v_z < 0$  la molécula se aparta del elemento de pared considerado, y, por consiguiente, no choca con él). Esto da:

$$\nu = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{(2\pi m T)}} \quad (39.2)$$

(hemos expresado la densidad del gas en función de su presión de acuerdo con la ecuación de Clapeyron).

La fórmula (39.1) se puede escribir en coordenadas esféricas en el « espacio de las velocidades » introduciendo en vez de  $v_x, v_y, v_z$  el valor absoluto de la velocidad,  $v$ , y los ángulos polares  $\theta$  y  $\phi$ , que determinan su dirección y sentido. Si se elige como eje polar el eje  $z$ , se tendrá  $v_z = v \cos \theta$  y

$$d\nu_v = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3 \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi dv. \quad (39.3)$$

Consideremos ahora las colisiones de las moléculas del gas entre sí. Para ello es necesario hallar, ante todo, la distribución de las moléculas según sus velocidades relativas (la velocidad es siempre la velocidad del centro de masas). Elijamos una cualquiera de las moléculas del gas y consideremos el movimiento de todas las restantes moléculas con relación a ésta, es decir, para cada molécula consideramos, no su velocidad absoluta  $v$  (respecto de las paredes del recipiente), sino la velocidad  $v'$  relativa a otra molécula dada. Con otras palabras, en vez de considerar las moléculas individualmente, consideramos cada vez el movimiento relativo de un par de moléculas, sin que nos interese el movimiento de su centro de masas común.

Se sabe por mecánica que la energía del movimiento relativo de dos partículas materiales (de masas  $m_1$  y  $m_2$ ) es igual a  $1/2 m' v'^2$ , donde  $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  es su « masa reducida », y  $v'$  la velocidad relativa. Por ello, la distribución de las moléculas de un gas perfecto según sus velocidades relativas tiene la misma forma que la distribución según las velocidades absolutas, salvo que en vez de  $m$  aparece la masa reducida  $m'$ . Dado que todas las moléculas son idénticas, es  $m' = m/2$ , y para el número de moléculas que, por unidad de volumen, poseen una velocidad relativa a la molécula dada comprendida entre  $v'$  y  $v' + dv'$ , obtenemos la expresión

$$dN_{v'} = \frac{N \pi}{V 2} \left( \frac{m}{\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv'^2/4T} v'^2 dv'. \quad (39.4)$$

Las colisiones de las moléculas entre sí pueden ir acompañadas de diferentes procesos: de su desviación (dispersión) en un cierto ángulo, de su desintegración en átomos, etc. Los procesos que ocurren en las colisiones se suelen caracterizar por sus « secciones eficaces ». Se llama *sección eficaz* de un cierto proceso que puede ocurrir en la colisión de una partícula dada con otras a la razón de la probabilidad

de que dicha colisión se produzca en la unidad de tiempo a la densidad de flujo de partículas (densidad de flujo se llama al número de partículas de que se trate por unidad de volumen multiplicado por su velocidad). Por ello, el número de colisiones (por unidad de tiempo) de la partícula dada con otras en las que tiene lugar un cierto proceso cuya sección eficaz es  $\sigma$ , es igual a

$$\nu' = \frac{N\pi}{V} \left( \frac{m}{\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mv'/4T} \sigma v'^3 dv'. \quad (39.5)$$

El número total de tales colisiones que, por unidad de tiempo, ocurren en todo el volumen del gas es igual, evidentemente, a  $\nu' N/2$ .

#### PROBLEMAS

1. Hallar el número de choques de las moléculas de un gas con la unidad de área de pared en la unidad de tiempo para los que el ángulo entre la velocidad de la molécula y la normal a la superficie se encuentra entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ .

*Solución.*

$$d\nu_{\theta} = \frac{N}{V} \left( \frac{2T}{m\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta d\theta.$$

2. Hallar el número de choques de las moléculas de un gas con la unidad de área de pared en la unidad de tiempo para los que el valor absoluto de la velocidad se encuentra entre  $v$  y  $v + dv$ .

*Solución.*

$$d\nu_v = \frac{N}{V} \pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3 dv.$$

3. Hallar la energía cinética total  $E_{ch}$  de las moléculas de un gas que chocan con la unidad de área de pared en la unidad de tiempo.

*Solución.*

$$E_{ch} = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P \sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Hallar el número de colisiones de una molécula dada con las restantes en la unidad de tiempo. Las moléculas se consideran en este caso esferas rígidas de radio  $r$ .

*Solución.* La sección eficaz para las colisiones de moléculas entre sí será ahora

$$\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$$

(ya que la colisión tiene lugar cada vez que las moléculas pasan una por delante de otra a una distancia menor que  $2r$ ). Substituyendo este valor en (39.5), se encuentra:

$$\nu = 16r^2 \frac{N}{V} \sqrt{\frac{\pi T}{m}} = 16r^2 P \sqrt{\frac{\pi}{m T}}.$$

### § 40. El gas perfecto no en equilibrio

La distribución de Boltzmann se puede deducir también siguiendo un método totalmente distinto a partir directamente de la condición de que la entropía de un gas como un todo, considerado como sistema aislado, debe ser máxima. Esta demostración posee de por sí un interés fundamental, ya que se basa en un método que hace posible calcular la entropía de un gas que se encuentra en un estado arbitrario macroscópico que no es de equilibrio.

Todo estado macroscópico de un gas perfecto se puede caracterizar de la siguiente manera. Distribuyamos todos los estados cuánticos de una partícula individual del gas en grupos, cada uno de los cuales está formado por estados próximos entre sí (en particular, con energías próximas), siendo en todo caso muy grande tanto el número de estados en cada grupo como también el número de partículas que se encuentran en ellos. Numeremos estos grupos de estados mediante el índice  $j = 1, 2, \dots$ , y sea  $G_j$  el número de estados en el  $j$ -ésimo grupo y  $N_j$  el número de partículas en estos estados. El conjunto de números  $N_j$  caracterizará entonces por completo el estado macroscópico del gas.

El problema de calcular la entropía del gas se reduce al problema de determinar el peso estadístico  $\Delta\Gamma$  del estado macroscópico dado, es decir, el número de maneras microscópicas que permiten realizar este estado. Considerando cada grupo de  $N_j$  partículas como un sistema independiente y designando por  $\Delta\Gamma_j$  su peso estadístico, podemos escribir:

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j, \quad (40.1)$$

De esta manera, el problema queda reducido al cálculo de  $\Delta\Gamma_j$ .

En la estadística de Boltzmann los números de ocupación medios de todos los estados cuánticos son pequeños comparados con la unidad. Esto significa que los números  $N_j$  de partículas deben ser pequeños respecto de los números  $G_j$  de estados ( $N_j \ll G_j$ ), aunque, naturalmente, en cualquier caso sean de suyo muy grandes. Conforme se explicó en el § 37, el hecho de que los números medios de ocupación sean pequeños permite suponer que todas las partículas se distribuyen entre los diferentes estados con total independencia unas de otras. Colocando cada una de las  $N_j$  partículas en uno de los  $G_j$  estados, obtenemos en total  $G_j^{N_j}$  distribuciones posibles, entre las que, sin embargo, las hay idénticas, ya que algunas difieren solamente en una permutación de las partículas entre sí (todas las partículas son idénticas). El número de permutaciones de  $N_j$  partículas es  $N_j!$ , y así el peso estadístico de la distribución de  $N_j$  partículas en  $G_j$  estados es igual a .

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (40.2)$$

La entropía del gas se calcula como logaritmo de su peso estadístico

$$S = \ln \Delta\Gamma = \Sigma \ln \Delta\Gamma_j$$

Substituyendo (40.2), tenemos:

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Teniendo presente que los números  $N_j$  son grandes, utilicemos para  $\ln N_j!$  la fórmula aproximada  $\ln N_j! = N_j \ln \left( \frac{N_j}{e} \right)$ \* y obtendremos:

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \quad (40.3)$$

Esta fórmula resuelve el problema planteado, ya que determina la entropía de un gas perfecto que se encuentra en un estado macroscópico arbitrario fijado por el conjunto de números  $N_j$ . Escribámosla introduciendo los números medios  $\bar{n}_j$  de partículas en cada uno de los estados cuánticos del  $j$ -ésimo grupo:

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j}. \quad (40.4)$$

Entonces

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \quad (40.5)$$

Si el movimiento de las partículas es cuasiclásico, en esta fórmula se puede pasar a la distribución de las partículas en el espacio de las fases. Dividamos el espacio de las fases de una partícula en celdas  $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$  cada una de las cuales es pequeña, pero aun así contiene un número grande de partículas. El número de estados cuánticos «correspondientes» a estas celdas es igual a

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \quad (40.6)$$

( $r$  es el número de grados de libertad de una partícula) y escribiremos el número de partículas en estos estados en la forma  $N_j = n(p, q) \Delta\tau^{(j)}$ , donde  $n(p, q)$  es la densidad de distribución de las partículas en el espacio de las fases. Substituyamos estas expresiones en (40.5) y, luego, teniendo en cuenta que las celdas  $\Delta\tau^{(j)}$  son

\* Para  $N$  grande, la suma  $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$  se puede substituir aproximadamente por la integral

$$\int_0^N \ln x \, dx = N \ln \frac{N}{e}$$

pequeñas y que su número es grande, reemplazemos la suma respecto de  $j$  por una integración en todo el espacio de las fases de una partícula:

$$S = \int n \ln \frac{e}{n} d\tau. \quad (40.7)$$

En el estado de equilibrio la entropía debe tener un valor máximo (aplicada a un gas perfecto, esta proposición se llama a veces *teorema H de Boltzmann*). Veamos cómo se puede hallar, partiendo de esta condición, la función distribución de las partículas del gas en un estado de equilibrio estadístico. El problema consiste en hallar los valores  $n_j$  para los que la suma (40.5) presenta un máximo que sea posible cumpliéndose las condiciones adicionales

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N$$

$$\sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j \epsilon_j G_j \bar{n}_j = E,$$

que expresan la constancia del número total de partículas  $N$  y de la energía total  $E$  del gas. Siguiendo el conocido método de los factores indeterminados de Lagrange, hay que igualar a cero las derivadas

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} \left( S + \alpha N + \beta E \right) = 0, \quad (40.8)$$

donde  $\alpha, \beta$  son ciertas constantes. Efectuando la derivación, se encuentra:

$$G_j (-\ln \bar{n}_j + \alpha + \beta \epsilon_j) = 0,$$

de donde  $\ln \bar{n}_j = \alpha + \beta \epsilon_j$ , o bien

$$\bar{n}_j = e^{\alpha + \beta \epsilon_j}.$$

Ésta no es sino la distribución de Boltzmann que ya conocemos; las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  están ligadas con  $T$  y  $\mu$  por las relaciones  $\alpha = \mu/T$ ,  $\beta = -1/T$  \*.

\* Estos valores de  $\alpha$  y  $\beta$  podían haberse previsto ya: las ecuaciones (40.8) se pueden escribir en forma de relación entre diferenciales

$$dS + \alpha dN + \beta dE = 0,$$

relación que debe coincidir con la diferencial de la energía interna (para un volumen dado)  $dE = T dS + \mu dN$ .

### § 41. Energía libre de un gas perfecto de Boltzmann

Apliquemos la fórmula general (31.3)

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \quad (41.1)$$

al cálculo de la energía libre de un gas perfecto que obedece a la estadística de Boltzmann.

Escribiendo la energía  $E_n$  como suma de energías  $\epsilon_k$  podemos reducir la suma respecto de todos los estados del gas a una suma con relación a todos los estados de una molécula individual. Cada estado del gas se determinará por un sistema de  $N$  valores  $\epsilon_k$  ( $N$  es el número de moléculas del gas) que, en el caso de Boltzmann, se pueden considerar todos distintos entre sí (en cada estado molecular no hay más de una molécula). Escribiendo  $e^{-E_n/T}$  en forma de producto de los factores  $e^{-\epsilon_k/T}$  para cada una de las moléculas y sumando independientemente respecto de todos los estados de cada una, obtendríamos la expresión

$$\left( \sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right)^N. \quad (41.2)$$

El conjunto de posibles valores  $\epsilon_k$  es el mismo para todas las moléculas del gas, y por ello son también las mismas las sumas  $\sum e^{-\epsilon_k/T}$ .

Sin embargo, es necesario no perder de vista el siguiente hecho. Todos los sistemas de  $N$  valores  $\epsilon_k$  distintos que difieren tan sólo en la distribución de las moléculas idénticas del gas entre los niveles  $\epsilon_k$ , corresponden a un mismo estado cuántico del gas. En la suma estadísticas de la fórmula (41.1), en cambio, cada uno de los estados debe tenerse en cuenta tan sólo una vez \*. Por consiguiente, hay que dividir todavía la expresión (41.2) por el número de las posibles permutaciones de  $N$  moléculas entre sí, es decir, por  $N!$  \*\*. De esta manera,

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!} \left( \sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right)^N \quad (41.3)$$

Substituyendo esta expresión en (41.1), obtenemos:

$$F = -NT \ln \sum_k e^{-\epsilon_k/T} + T \ln N!$$

Dado que  $N$  es un número muy grande, para  $\ln N!$  se puede utilizar la fórmula

$$\ln N! \cong N \ln \frac{N}{e}$$

\* Cf. la nota en la pág. 105.

\*\* Es importante el hecho de que en la estadística de Boltzmann es relativamente pequeño el papel que representan los términos que en (41.2) contienen los mismos valores  $\epsilon_k$ .

(véase la nota en la pág. 135). Como resultado se obtiene la siguiente fórmula:

$$F = -NT \ln \left[ \frac{e}{N} \sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right], \quad (41.4)$$

que permite calcular la energía libre de cualquier gas constituido por moléculas idénticas y que obedece a la estadística de Boltzmann.

En la estadística clásica la fórmula (41.4) debe escribirse en la forma

$$F = -NT \ln \frac{e}{n} \int e^{-\epsilon(p, q)/T} d\tau, \quad (41.5)$$

donde la integración se efectúa en el espacio de las fases de una molécula, y  $d\tau$  se ha definido en (38.1).

### § 42. La ecuación de estado de un gas perfecto

En el § 38 se hizo ya notar que el movimiento de translación de las moléculas de un gas es siempre cuasiclásico, pudiéndose escribir la energía de una molécula en la forma

$$\epsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \epsilon'_k \quad (42.1)$$

donde el primer término es su energía cinética de translación y por  $\epsilon'_k$  se han designado los niveles de energía que corresponden a la rotación de la molécula y a su estado interno;  $\epsilon'_k$  no depende ni de las velocidades ni de las coordenadas del centro de masas de la molécula (suponemos que no existe ningún campo exterior).

La suma estadística que sigue al símbolo de logaritmo en la fórmula (41.4) hay que substituirla ahora por la expresión

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\epsilon'_k/T} \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z dV \\ = V \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\epsilon'_k/T}. \end{aligned} \quad (42.2)$$

(la integración respecto de  $x, y, z$  se extiende a todo el volumen del gas,  $V$ ). Para la energía libre obtenemos:

$$F = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\epsilon'_k/T} \right]. \quad (42.3)$$

La suma que aquí aparece no se puede calcular, claro está, de manera general, sin hacer alguna hipótesis acerca de las propiedades de las moléculas. Sin embargo, es esencial el hecho de que esta suma es función sólo de la temperatura. Por consiguiente, la dependencia de la energía libre respecto del volumen está completamente determinada por la fórmula (42.3), lo que hace posible obtener, a partir de ella, toda una serie de importantes resultados fundamentales acerca de las propiedades de un gas perfecto (que no se encuentre en un campo exterior).

Separando en (42.3) el término que contiene el volumen, escribiremos esta fórmula en la forma

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \quad (42.4)$$

donde  $f(T)$  es una cierta función de la temperatura.

De aquí se deduce para la presión del gas:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

o bien

$$PV = NT. \quad (42.5)$$

Hemos obtenido así la conocida ecuación de estado de un gas perfecto. Si la temperatura se mide en grados, entonces \*

$$PV = NkT \quad (42.5a)$$

Conociendo  $F$ , es posible hallar también las otras magnitudes termodinámicas. Así, el potencial termodinámico es igual a

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Substituyendo  $V$  en función de  $P$  y  $T$  de acuerdo con (42.5) ( $\Phi$  debe expresarse como función de  $P$  y  $T$ ) e introduciendo una nueva función de la temperatura  $\chi(T) = f(T) - T \ln T$ , obtenemos

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T). \quad (42.6)$$

---

\* Para una molécula-grado de gas ( $N = 6,023 \cdot 10^{23}$  es el número de Avogadro) el producto  $R = Nk$  se llama *constante de los gases*:

$R = 8,314 \cdot 10^7$  erg/grado.

La entropía se determina por

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T). \quad (42.7)$$

o bien, en función de  $P$  y  $T$ :

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T). \quad (42.8)$$

Finalmente, la energía es igual a

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \quad (42.9)$$

Vemos así que la energía es función solamente de la temperatura del gas (lo mismo vale para la entalpía  $W = E + PV = E + NT$ ). Esta circunstancia es, por lo demás, a priori obvia: dado que se ha supuesto que las moléculas de un gas perfecto no interactúan entre sí, la variación de su distancia mutua media al variar el volumen total del gas no puede manifestarse en su energía.

Junto con  $E$  y  $W$ , son también función solamente de la temperatura las capacidades caloríficas  $C_v = (\partial E / \partial T)_V$  y  $C_p = (\partial W / \partial T)_P$ . En lo que sigue nos resultará conveniente utilizar las capacidades caloríficas referidas a una molécula; las designaremos por las letras minúsculas  $c$ :

$$C_v = Nc_v, \quad C_p = Nc_p \quad (42.10)$$

Dado que para un gas perfecto es  $W - E = NT$ , la diferencia  $c_p - c_v$  posee un valor universal

$$c_p - c_v = 1 \quad (42.11)$$

(en unidades ordinarias,  $c_p - c_v = k$ ) \*.

#### PROBLEMAS

- Hallar el trabajo efectuado sobre un gas perfecto en la variación isotérmica de su volumen desde  $V_1$  a  $V_2$  (o de la presión de  $P_1$  a  $P_2$ ).

*Solución.* El trabajo buscado  $R$  es igual a la variación de la energía libre del gas, y según (42.4) tenemos:

\* Puesto que la capacidad calorífica es la derivada de la energía (cantidad de calor) respecto de la temperatura, al pasar a unidades ordinarias (grados) hay que efectuar en las fórmulas la sustitución:

$$C \rightarrow \frac{C}{k}.$$

$$R = F_2 - F_1 = NT \ln \frac{V_1}{V_2} = NT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

La cantidad de calor que se absorbe en este mismo proceso, es

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Por lo demás, esta última relación se sigue directamente también del hecho de que  $R+Q$  es la variación de la energía, igual a cero para un gas perfecto en un proceso isotérmico.

2. Dos gases perfectos idénticos con idénticas temperaturas  $T$  e igual número de partículas  $N$ , pero a presiones diferentes  $P_1$  y  $P_2$ , se encuentran en dos vasijas. Éstas se ponen luego en comunicación; determinar la variación de entropía.

*Solución.* Antes de unir las dos vasijas, la entropía de ambos gases, que es igual a la suma de sus entropías, vale  $S_0 = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi(T)$ . Después de unirlas, la temperatura de los gases sigue siendo la misma (como se deduce de la conservación de la energía de los dos gases). En cambio, la presión se determina a partir de la relación

$$\frac{1}{P} = \frac{V_1 + V_2}{2NT} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} \right).$$

La entropía es ahora igual a

$$S = 2N \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N\chi'(T).$$

De esta manera, la variación de entropía es

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}.$$

3. Hallar la energía de un gas perfecto que se encuentra en un recipiente cilíndrico (de radio  $R$  y altura  $h$ ) que gira en torno de su eje con velocidad angular  $\Omega$ .

*Solución.* De acuerdo con el § 34, la rotación equivale a la aparición de un campo « centrífugo » exterior con una energía potencial  $u = -\frac{1}{2}m\Omega^2r^2$  ( $r$  es la distancia de la partícula al eje de rotación).

Cuando existe un campo exterior, en el integrando de la expresión (42.2) aparece un factor más,  $e^{-u/T}$ , debido a lo cual en el argumento del logaritmo en (42.3) el volumen  $V$  se substituye por la integral  $\int e^{-u/T} dV$ . Tenemos, por ello, la siguiente fórmula:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V} \int e^{-u/T} dV,$$

donde  $F_0$  es la energía libre del gas cuando no existe campo exterior.

En el presente caso, mediante esta fórmula resulta para la energía libre (en el sistema de coor-

denadas en rotación):

$$\begin{aligned} F' &= F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 h} \int_0^h \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r dr dz \\ &= F_0 - NT \ln \left[ \frac{2T}{m\Omega^2 R^2} (e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1) \right]. \end{aligned}$$

El momento cinético de rotación del gas es

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1-e^{-m\Omega^2 R^2/2T}}.$$

La energía en el sistema que gira con el cuerpo vale

$$E' = F' - T \frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1-e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} + NT,$$

y la energía en el sistema de coordenadas en reposo (véase 26.5),

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1-e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} - NT$$

( $E_0$  es la energía del gas en reposo).

### § 43. Gas perfecto con capacidad calorífica constante

Veremos en lo que sigue que en toda una serie de casos importantes la capacidad calorífica del gas es — en intervalos de temperatura más o menos amplios — una cantidad constante, independiente de la temperatura. Teniendo en cuenta esta circunstancia, calcularemos aquí de manera general las magnitudes termodinámicas de un gas de estas características.

Derivando la expresión (42.9) para la energía, se encuentra que la función  $f(T)$  está ligada con el calor específico  $c_v$  por —  $Tf''(T) = c_v$ . Integrando esta relación, obtendremos:

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \epsilon_0$$

donde  $\zeta$  y  $\epsilon_0$  son constantes. Substituyendo en (42.4), se obtiene para la energía libre la siguiente expresión final:

$$F = N\epsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln T - N\zeta T. \quad (43.1)$$

La constante  $\zeta$  se llama *constante química* del gas. Para la energía tenemos:

$$E = N\epsilon_0 + Nc_v T, \quad (43.2)$$

es decir, una función lineal de la temperatura.

El potencial termodinámico  $\Phi$  del gas se obtiene añadiendo a (43.2) la magnitud  $PV = NT$ , siendo necesario todavía expresar el volumen del gas en función de la presión y la temperatura. Se obtiene así:

$$\Phi = N\epsilon_0 + NT \ln P - Nc_p T \ln T - N\zeta T. \quad (43.3)$$

La entalpía  $W = E + PV$  es igual a

$$W = N\epsilon_0 + Nc_p T. \quad (43.4)$$

Finalmente, derivando (43.1) y (43.3) respecto de la temperatura, obtenemos la entropía expresada en función de  $T$  y  $V$  o de  $T$  y  $P$ , respectivamente:

$$S = N \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T + (\zeta + c_v)N, \quad (43.5)$$

$$S = -N \ln P + Nc_p \ln T + (\zeta + c_p)N. \quad (43.6)$$

De estas expresiones para la entropía se puede obtener directamente, en particular, la dependencia que liga el volumen, la temperatura y la presión de un gas perfecto (con calor específico constante) en su expansión o compresión adiabática (esta es la llamada *adiabática de Poisson*). Dado que en un proceso adiabático la entropía se mantiene constante, de (43.6) se deduce:  $-N \ln P + Nc_p \ln T = \text{const}$ , de donde  $T^{c_p}/P = \text{const}$  o bien, utilizando (42.11):

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}, \quad (43.7)$$

donde  $\gamma$  designa la razón constante

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \quad (43.8)$$

Utilizando también la ecuación de estado  $PV = NT$ , obtenemos las relaciones entre  $T$  y  $V$  y entre  $P$  y  $V$ :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad PV^\gamma = \text{const}. \quad (43.9)$$

## PROBLEMAS

1. Dos gases idénticos, con idénticas presiones  $P$  e igual número de partículas  $N$ , pero a temperaturas distintas  $T_1$  y  $T_2$ , se encuentran en sendas vasijas cuyos volúmenes son  $V_1$  y  $V_2$ . Éstas se ponen luego en comunicación. Hallar la variación de entropía.

*Solución.* Antes de unir las dos vasijas, la entropía de ambos gases (igual a la suma de sus entropías) era, según (42.6)  $S_0 = -2N \ln P + Nc_p \ln T_1 T_2$ \*. Después de unirlas, se igualan las temperaturas de uno y otro gas. La suma de las energías de ambos gases permanece constante. Utilizando la expresión (43.3) para la energía, encontraremos:

$$T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

( $T$  es la temperatura final, después de la igualación).

Una vez unidos los dos recipientes, el gas tiene  $2N$  partículas y ocupa un volumen

$$V_1 + V_2 = N(T_1 + T_2)/P.$$

Su presión es ahora igual a  $2NT/(V_1 + V_2) = P$ , es decir, sigue siendo la misma. Con ello la entropía es igual a

$$S = -2N \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

La variación de la entropía vale

$$\Delta S = S - S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

2. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas perfecto en una compresión adiabática.

*Solución.* En un proceso adiabático la cantidad de calor  $Q = 0$ , de modo que  $R = E_2 - E_1$ , donde  $E_2 - E_1$  es la variación de energía en el proceso. De acuerdo con (43.2), se encuentra:  $R = Nc_v(T_2 - T_1)$ , donde  $T_2$  y  $T_1$  son las temperaturas del gas después y antes del proceso;  $R$  se puede expresar en función de los volúmenes inicial y final,  $V_1$  y  $V_2$ , utilizando la relación (43.10):

$$R = Nc_v T_1 \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = Nc_v T_2 \left[ 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right].$$

3. Hallar la cantidad de calor absorbida por un gas en un proceso que tiene lugar a volumen constante (proceso isocórico).

*Solución.* Dado que en el presente caso el trabajo  $R = 0$ , tenemos:

$$Q = E_2 - E_1 = Nc_v(T_2 - T_1)$$

4. Hallar el trabajo y la cantidad de calor en un proceso que tiene lugar a presión constante (proceso isobárico).

\* Omitimos aquí todos los términos constantes de la entropía y de la energía que carecen de importancia para la solución del problema.

*Solución.* A presión constante, tenemos:

$$R = -P(V_2 - V_1), \quad Q = (W_2 - W_1)$$

de donde

$$R = N(T_2 - T_1), \quad Q = Nc_p(T_2 - T_1)$$

5. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas y la cantidad de calor que éste absorbe cuando se le comprime del volumen  $V_1$  al volumen  $V_2$  de acuerdo con la ecuación  $PV^n = a$  (proceso polítropico).

*Solución.* El trabajo es

$$R = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{a}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Dado que la suma de la cantidad de calor y del trabajo es igual a la variación total de energía, tenemos:  $Q = Nc_v(T_2 - T_1) - R$ , y dado que  $T = PV/N = (a/N)V^{1-n}$ , será

$$Q = a \left( c_v + \frac{1}{1-n} \right) (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas perfecto y la cantidad de calor que éste absorbe cuando el gas realiza un proceso cíclico (es decir, después del proceso vuelve al estado inicial) constituido por dos procesos isocóricos y dos isobáricos: el gas pasa de un estado a la presión y volumen  $P_1, V_1$  a un estado con  $P_1, V_2$ , luego a un estado con  $P_2, V_2$ , luego a otro con  $P_2, V_1$  y, finalmente, de nuevo al estado con  $P_1, V_1$ .

*Solución.* La variación de energía en el proceso cíclico es igual a cero, ya que el estado final coincide con el inicial. Por ello, el trabajo y la cantidad de calor recibidos por el gas en este proceso son iguales entre sí y de signos contrarios ( $R = -Q$ ). Para hallar  $R$  en el caso considerado, observemos que en los procesos isocóricos el trabajo es igual a cero, mientras que en los dos procesos isobáricos vale  $-P_1(V_2 - V_1)$  y  $-P_2(V_1 - V_2)$ , respectivamente. De esta manera,

$$R = (V_2 - V_1)(P_2 - P_1)$$

7. El mismo problema para un proceso cíclico constituido por dos isocoras y dos isotermas (los estados sucesivos del gas tienen los volúmenes y las temperaturas siguientes: 1)  $V_1, T_1$ ; 2)  $V_1, T_2$ ; 3)  $V_2, T_2$ ; 4)  $V_2, T_1$ ; 5)  $V_1, T_1$ ).

*Solución.*

$$R = (T_2 - T_1)N \ln V_1/V_2$$

8. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos (los sucesivos estados tienen la entropía, la temperatura y la presión siguientes: 1)  $S_1, T_1, P_1$ ; 2)  $S_1, T_2$ ; 3)  $S_2, T_2, P_2$ ; 4)  $S_2, T_1$ ; 6)  $S_1, T_1, P_1$ ).

*Solución.*

$$Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1) \left( N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

9. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isobáricos y dos isotérmicos (estados sucesivos: 1)  $P_1, T_1$ ; 2)  $P_1, T_2$ ; 3)  $P_2, T_2$ ; 4)  $P_2, T_1$ ; 5)  $P_1, T_1$ ).

*Solución.* El trabajo efectuado sobre el gas en los procesos isobáricos es igual a (véase problema 4)  $N(T_2 - T_1)$  y  $N(T_2 - T_1)$ , y en los dos isotérmicos, a  $NT_2 \ln P_2/P_1$  y  $NT_1 \ln P_1/P_2$ . Su suma es igual a

$$R = N(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isobáricos y dos adiabáticos (estados sucesivos del gas: 1)  $P_1, S_1, T_1$ ; 2)  $P_1, S_2$ ; 3)  $P_2, S_2, T_2$ ; 4)  $P_2, S_1$ ; 5)  $P_1, T_1, S_1$ ).

*Solución.* La temperatura en el segundo estado es  $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$ , y en el cuarto  $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$  (es posible hallarlas a partir de  $T_1$  y  $T_2$  mediante la relación (43.7)). La cantidad de calor absorbida por el gas en los procesos adiabáticos es igual a cero, y en los isobáricos vale (véase problema 4)

$$Nc_p \left[ T_2 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} - T_1 \right] \quad \text{y} \quad Nc_p \left[ T_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} - T_2 \right].$$

De esta manera

$$Q = Nc_p T_1 \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1 \right] + Nc_p T_2 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1 \right].$$

11. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isocóricos y dos adiabáticos (estados sucesivos: 1)  $V_1, S_1, T_1$ ; 2)  $V_1, S_2$ ; 3)  $V_2, S_2, T_2$ ; 4)  $V_2, S_1$ ; 5)  $V_1, S_1, T_1$ ).

*Solución.* Mediante el resultado del problema 2, se encuentra:

$$R = Nc_v T_2 \left[ 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] + Nc_v T_1 \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

12. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener al poner en comunicación dos vasijas que contienen dos gases perfectos idénticos a igual temperatura  $T_0$  y con igual número de partículas  $N$ , pero diferentes volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ .

*Solución.* El trabajo máximo se efectúa si el proceso tiene lugar de manera reversible, es decir, si se mantiene constante la entropía; el trabajo es entonces igual a la diferencia de energías antes y después del proceso (§ 19). Antes de unir los dos recipientes, la entropía de ambos gases, igual a la suma de sus entropías, valía según (43.5)

$$S_0 = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

Después de conectarlos, tenemos un gas constituido por  $2N$  partículas que ocupa un volumen  $V_1 + V_2$  a una cierta temperatura  $T$ . Su entropía es

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

A partir de la condición  $S_0 = S$ , se encuentra para la temperatura  $T$ :

$$T = T_0 \left[ \frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{(\gamma-1)/2}.$$

La energía de ambos gases antes de unir las dos vasijas era  $E_0 = 2 N c_v T_0$ . Por ello, el trabajo máximo es

$$\begin{aligned} R_{\max} &= E_0 - E = 2 N c_v (T_0 - T) \\ &= 2 N c_v T_0 \left[ 1 - \left( \frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{(\gamma-1)/2} \right]. \end{aligned}$$

13. El mismo problema que en el caso anterior si antes de unir las vasijas los gases tenían la misma presión  $P_0$  y diferentes temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

*Solución.* Análogamente a cómo se resolvió el problema 12, se encuentra:

$$R_{\max} = N c_v \left\{ T_1 + T_2 - 2^{\gamma} \sqrt{T_1 T_2} \left[ \frac{T_1 T_2}{(T_1 + T_2)^2} \right]^{(\gamma-1)/2} \right\},$$

14. Hallar el trabajo mínimo que hay que efectuar sobre un gas perfecto para comprimirlo de la presión  $P_1$  a la presión  $P_2$  manteniendo constante la temperatura, igual a la temperatura del medio ( $T = T_0$ ).

*Solución.* Según (20.2), el trabajo mínimo es  $R_{\min} = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$ , donde los subíndices 1 y 2 indican que las magnitudes se refieren al gas antes y después de la compresión. En el caso presente, la energía  $E$  no varía (ya que la temperatura es constante), es decir,  $E_2 - E_1 = 0$ . Utilizando (43.6), se encuentra la variación de entropía al variar la presión de  $P_1$  a  $P_2$ :  $S_2 - S_1 = N \ln P_1/P_2$ , mientras que la variación del volumen es:  $V_2 - V_1 = NT_0(1/P_2 - 1/P_1)$ . De aquí se sigue

$$R_{\min} = NT_0 \left[ \ln \frac{P_2}{P_1} + P_0 \left( \frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) \right].$$

15. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener mediante un gas perfecto al enfriarlo desde la temperatura  $T$  a la temperatura del medio  $T_0$  manteniendo constante el volumen.

*Solución.* Según la fórmula general (20.3), se encuentra:

$$R_{\max} = N c_v (T - T_0) + N c_v T_0 \ln \frac{T_0}{T}$$

16. El mismo problema para un gas que se enfria de la temperatura  $T$  a la temperatura del medio  $T_0$  a la vez que se expande de tal manera que su presión pasa de  $P$  a la presión del medio  $P_0$ .

*Solución.*

$$R_{\max} = N c_v (T - T_0) + N T_0 \ln \frac{P}{P_0} + N c_p T_0 \ln \frac{T_0}{T} + N \left( T \frac{P_0}{P} - T_0 \right).$$

17. De un gran depósito, térmicamente aislado, fluye un gas a temperatura  $T_0$  que pasa a

una vasija vacía asimismo térmicamente aislada, manteniéndose constante la presión del gas en el depósito. Hallar la variación de temperatura del gas en este proceso.

*Solución.* La energía  $E$  del gas en la vasija es la suma de la energía  $E_0$  que tenía en el depósito y el trabajo efectuado sobre el gas en la «eyeción» de éste. Dado que el estado del gas en el depósito se puede considerar estacionario, obtenemos la condición  $W_0 = E$  (cf. § 18). De aquí se sigue para la temperatura del gas en la vasija

$$T = \gamma T_0.$$

#### § 44. Ley de equipartición

Antes de pasar al cálculo detallado de las magnitudes termodinámicas de los gases teniendo en cuenta los diferentes efectos cuánticos, es útil considerar este mismo problema desde el punto de vista de la estadística puramente clásica. Veremos en lo que sigue en qué casos y hasta qué punto los resultados que así se obtienen pueden aplicarse a los gases reales.

Una molécula es una configuración de átomos que efectúan pequeñas oscilaciones en torno de determinadas posiciones de equilibrio que corresponden a un mínimo de su energía potencial de interacción. Esta última tiene entonces la forma

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{\text{vib}}} a_{ik} q_i q_k,$$

donde  $\varepsilon_0$  es la energía potencial de interacción de los átomos cuando todos ellos se encuentran en sus posiciones de equilibrio; el segundo término, en cambio, es una función cuadrática de las coordenadas que determinan las desviaciones de los átomos respecto de las posiciones de equilibrio. El número  $r_{\text{vib}}$  de coordenadas en esta función es el número de grados de libertad vibratorios de la molécula.

Este último se puede determinar a partir del número  $n$  de átomos en la misma. En efecto, una molécula  $n$ -atómica posee en total  $3n$  grados de libertad. De ellos, tres corresponden al movimiento de translación de la molécula como un todo, y tres, a su rotación en conjunto. Si todos los átomos están situados sobre una misma recta (en particular, en una molécula diatómica), el número de grados de rotación es de dos en total. Así, pues, una molécula  $n$ -atómica no lineal posee  $3n - 6$  grados de libertad vibratorios, y una molécula lineal,  $3n - 5$ . Para  $n = 1$  no existen, claro está, grados de libertad vibratorios, ya que los tres grados de libertad del átomo corresponden al movimiento de translación.

La energía total  $\varepsilon$  de una molécula es la suma de las energías potencial y cinética. Esta última es función cuadrática de todos los impulsos, cuyo número es igual al número total  $3n$  de grados de libertad de la molécula. Por consiguiente, la energía  $\varepsilon$  es de la forma  $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_{II}(p, q)$ , donde  $f_{II}(p, q)$  es una función cuadrática (homogénea) de los impulsos y de las coordenadas; el número total de variables en esta función es  $l = 6n - 6$  (para una molécula no lineal) o  $l = 6n - 5$  (para una lineal);

en un gas monoatómico se tiene  $l = 3$ , de modo que las coordenadas no figuran en absoluto en la expresión de la energía.

Substituyendo esta expresión de la energía en la fórmula (41.5), tenemos:

$$F = -NT \ln \frac{e \cdot e^{-\epsilon_0/T}}{N} \int e^{-f_{II}(p,q)/T} d\tau.$$

Para determinar la dependencia de la integral que aquí aparece en función de la temperatura, efectuemos la sustitución  $p = p' \sqrt{T}$ ,  $q = q' \sqrt{T}$  para todas las  $l$  variables de que depende la función  $f_{II}(p, q)$ . Dado el carácter cuadrático de esta función, se tendrá:

$$f_{II}(p, q) = Tf_{II}(p', q'),$$

con lo que desaparece  $T$  en el exponente del integrando. En cambio, la transformación de las diferenciales de estas variables, que figuran en  $d\tau$ , dará un factor  $T^{l/2}$ , que pasa fuera del signo de integral. La integración respecto de las coordenadas vibratorias  $q$  se extiende al dominio de valores que corresponde a las vibraciones de los átomos dentro de la molécula. Sin embargo, dado que el integrando disminuye rápidamente al aumentar  $q$ , la integración se puede extender a todo el dominio de  $-\infty$  a  $+\infty$ , al igual que para todos los impulsos. El cambio de variable que hemos efectuado no modifica entonces los límites de integración y toda la integral será una cierta constante que no depende de la temperatura. Teniendo también en cuenta que la integración respecto de las coordenadas del centro de masas de la molécula da el volumen  $V$  ocupado por el gas, obtenemos en definitiva para la energía libre una expresión de la forma

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\epsilon_0/T} T^{l/2}}{N}$$

( $A$  es una constante). Desarrollando el logaritmo, obtenemos exactamente una expresión del tipo (43.1) con una capacidad calorífica constante igual a

$$c_v = \frac{l}{2} \quad (44.1)$$

El correspondiente valor de la capacidad calorífica  $c_p = c_v + 1$  es igual a

$$c_p = \frac{l+2}{2} \quad (44.2)$$

Vemos así que un gas perfecto puramente clásico debe poseer una capacidad calorífica constante. La fórmula (44.1) permite en este caso enunciar la siguiente

regla: a cada variable que aparece en la energía  $\epsilon(p, q)$  de una molécula corresponde una igual aportación,  $1/2$ , a la capacidad calorífica  $c_v$  del gas ( $k/2$  en unidades ordinarias), o bien, lo que es lo mismo, una igual aportación  $T/2$  a su energía. Esta regla se llama *ley de equipartición*.

Teniendo presente que de los grados de libertad de translación y de rotación intervienen en la energía  $\epsilon(p, q)$  solamente los correspondientes impulsos, podemos decir que cada uno de estos grados de libertad aporta a la capacidad calorífica una contribución igual a  $1/2$ . En cambio, cada grado de libertad vibratorio interviene en la energía  $\epsilon(p, q)$  con dos variables (una coordenada y un impulso) y su contribución a la capacidad calorífica es igual a 1.

Para el modelo considerado, es fácil hallar de forma general la distribución de las moléculas del gas según sus energías. Por comodidad, convengamos ahora en contar la energía de una molécula a partir del valor  $\epsilon_0$ , es decir, excluyamos esta constante de la expresión para  $\epsilon(p, q)$ . Consideremos el volumen del espacio de las fases de una molécula cuyos puntos corresponden a valores  $\epsilon(p, q)$  menores que (o iguales a) cierto valor dado  $\epsilon$ . Con otras palabras, determinemos la integral  $\tau(\epsilon) = \int d\tau$ , extendida al dominio  $\epsilon(p, q) \leq \epsilon$ . De acuerdo con lo dicho antes,  $\epsilon(p, q)$  es función cuadrática de  $l$  variables. En vez de las  $l$  magnitudes, de entre las  $p, q$ , de que depende la energía  $\epsilon(p, q)$ , introduzcamos nuevas variables  $p' = p/\sqrt{\epsilon}$ ,  $q' = q/\sqrt{\epsilon}$ . Entonces la condición  $\epsilon(p, q) \leq \epsilon$  pasa a ser

$$\epsilon(p', q') \leq 1,$$

y  $\int d\tau$  se transforma en  $\epsilon^{l/2} \int d\tau'$ . La integral  $\int d\tau'$  no depende de  $\epsilon$ , evidentemente, de modo que  $\tau = \text{const } \epsilon^{l/2}$ . De aquí se sigue

$$d\tau(\epsilon) = \text{const } \epsilon^{(l/2)-1} d\epsilon$$

y la distribución de probabilidades para la energía

$$dw_\epsilon = A e^{-\epsilon/T} \epsilon^{(l/2)-1} d\epsilon.$$

Determinando  $A$  a partir de la condición de normalización, encontramos:

$$dw_\epsilon = \frac{1}{T^{l/2} \Gamma(l/2)} e^{-\epsilon/T} \epsilon^{(l/2)-1} d\epsilon. \quad (44.3)$$

#### PROBLEMA

Hallar la capacidad calorífica de un gas perfecto en el caso ultrarrelativista (la energía de la partícula esté ligada con su impulso por la relación  $\epsilon = cp$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz).

*Solución.* De acuerdo con (41.5) tenemos:

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-\epsilon p/T} 4\pi p^2 dp.$$

Efectuando la integración, resulta:

$$F = -NT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

( $A$  es una constante). A partir de aquí se obtiene para la capacidad calorífica el valor

$$c_v = 3$$

dos veces mayor que la de un gas monoatómico no relativista.

### § 45. Gas perfecto monoatómico

Un cálculo completo de la energía libre (y con ella, el de las restantes magnitudes termodinámicas) de un gas perfecto exige el cálculo efectivo de la suma estadística que aparece como argumento del logaritmo en la fórmula (42.3)

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon'_k/T}.$$

Aquí  $\epsilon'_k$  representa los niveles de energía de un átomo o de una molécula (se excluye la energía cinética del movimiento de translación de la partícula). Si se efectúa la suma tan sólo respecto de los distintos niveles de energía, hay que tener en cuenta que un nivel puede ser degenerado y que entonces el término correspondiente debe figurar en la suma para todos los estados, tantas veces cuantas corresponda a la multiplicidad de la degeneración. Designemos esta última por  $g_k$ ; en relación con esto, la multiplicidad de la degeneración de un nivel se suele llamar su *peso estadístico*. Omitiendo, para abbreviar, el apóstrofo en  $\epsilon'_k$ , escribiremos la suma estadística que nos interesa en la forma

$$Z = \sum_k g_k e^{-\epsilon_k/T}. \quad (45.1)$$

La energía libre del gas es

$$F = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]. \quad (45.2)$$

Pasando a considerar los gases monoatómicos, haremos, ante todo, la siguiente observación fundamental. A medida que crece la temperatura del gas, aumenta el número de átomos que se encuentran en estados excitados, incluyendo entre ellos estados del espectro continuo que corresponden a la ionización del átomo. Para temperaturas no demasiado elevadas, el número de átomos ionizados en el gas es, hasta cierto punto, del todo insignificante. Pero lo que sí importa, sin embargo, es que el gas se encuentra prácticamente del todo ionizado ya para temperaturas para las que  $T$  es del orden de magnitud de la energía de ionización  $I_{ion}$  (y no solamente para  $T \gg I_{ion}$  [véase acerca de esto § 106]). Por ello, sólo tiene sentido considerar un gas como no ionizado para aquellas temperaturas que cumplen la condición  $T \ll I_{ion}$ \*.

Como es sabido, los términos atómicos (prescindiendo de su estructura fina) se distribuyen de tal manera que la distancia del nivel fundamental al primer nivel excitado es comparable en magnitud con la energía de ionización. En consecuencia, para temperaturas  $T \ll I_{ion}$ , no sólo no se encontrarán en el gas átomos ionizados, sino ni tan sólo átomos excitados, de modo que se puede considerar que todos los átomos se encuentran en su estado normal.

Consideremos, en primer lugar, el caso más simple de los átomos que en su estado fundamental carecen de momento cinético, tanto orbital como de spin ( $L = S = 0$ ); tales son, por ejemplo, los átomos de los gases nobles. En tal caso, el nivel normal no es degenerado y la suma estadística se reduce a un solo término:  $Z = e^{-\epsilon_0/T}$ . Para los gases monoatómicos se suele hacer  $\epsilon_0 = 0$ , es decir, se cuenta la energía a partir del nivel normal del átomo; entonces es  $Z = 1$ . Desarrollando el logaritmo en (45.2) en suma de términos, obtenemos para la energía libre una expresión del tipo (43.1) con calor específico constante

$$c_v = \frac{3}{2} \quad (45.3)$$

y constante química igual a

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}, \quad (45.4)$$

El valor obtenido del calor específico se debe enteramente a los grados de libertad translatorios del átomo — a razón de  $1/2$  para cada grado de libertad; recordemos que el movimiento de translación de las partículas de un gas es siempre cuasiclásico. Naturalmente, los «grados de libertad electrónicos» no influyen, en estas condicio-

---

\* Para diferentes átomos los valores de la temperatura  $I_{ion}/k$  se encuentran entre  $5 \cdot 10^4^\circ$  (átomos de los metales alcalinos) y  $28 \cdot 10^4^\circ$  (helio).

nes (ausencia en el gas de átomos excitados), sobre las magnitudes termodinámicas\*.

Las expresiones obtenidas permiten deducir un criterio de aplicabilidad de la estadística de Boltzmann. En esta estadística se supone que son pequeños los números

$$\bar{n}_k = e^{(\mu - \epsilon_k)/T} \ll 1$$

[véase (37.1)]. Basta, evidentemente, exigir que se cumpla la condición

$$e^{\mu/T} \ll 1$$

Para el potencial químico  $\mu = \Phi/N$  se tiene, a partir de (43.3) con los valores  $c_v$  y  $\zeta$  dados en (45.3-4):

$$\mu = T \ln \left[ \frac{P}{T^{5/2}} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (45.5)$$

Obtenemos así el criterio

$$\frac{N}{V} \left( \frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (45.6)$$

Esta condición exige, para una temperatura dada, un enrarecimiento suficiente del gas. La sustitución de valores numéricos pone de manifiesto que para todos los gases atómicos (y moleculares) esta condición podría de hecho ser violada tan sólo para densidades tales que se manifestarían ya de manera esencial las interacciones de las partículas y, por ello, sería imposible, de todas formas, considerar el gas como perfecto.

Es útil indicar la siguiente interpretación intuitiva del criterio obtenido. Dado que la mayoría de los átomos poseen una energía del orden de  $T$ , y por ello un impulso del orden de  $\sqrt{mT}$ , cabe decir que todos los átomos ocupan en el espacio de las fases un volumen que es del orden de  $V(mT)^{3/2}$ . A este volumen «corresponden»  $\sim V(mT)^{3/2}/\hbar^3$  estados cuánticos. En el caso de Boltzmann, este número debe

\* Es claro que la «parte electrónica» de las magnitudes termodinámicas no se puede considerar de manera clásica, cualesquiera que sean las condiciones. Con relación a esto hagamos observar el hecho (que en esencia hemos supuesto implícitamente ya antes) de que en la estadística clásica los átomos deben considerarse como partículas que no poseen una estructura interna. La imposibilidad de aplicar la estadística a los fenómenos intraatómicos cuando aquélla se basa en la mecánica clásica se manifiesta también en el absurdo a que conduciría el substituir en las fórmulas clásicas para la distribución en energía las interacciones de los electrones con el núcleo del átomo. La energía de estas últimas es de la forma  $-a/r$ , donde  $r$  es la distancia de un electrón al núcleo y  $a$  una constante. Si efectuáramos la sustitución, obtendríamos en la distribución un factor  $e^{a/rT}$  que tiende a infinito cuando  $r = 0$ ; esto significaría que en el equilibrio térmico todos los electrones deberían «caer» sobre el núcleo.

ser grande comparado con el número  $N$  de partículas, de donde se sigue precisamente (45.6).

Finalmente, haremos la siguiente observación. A primera vista, las fórmulas obtenidas en este párrafo se encuentran en contradicción con el teorema de Nernst: ni la entropía ni el calor específico tienden a cero para  $T = 0$ . Sin embargo, no hay que olvidar que en aquellas condiciones en las que se formula el teorema de Nernst todos los gases reales se condensan ya para temperaturas suficientemente bajas. En efecto, el teorema de Nernst exige que la entropía del cuerpo, para un valor dado de su volumen, tienda a cero cuando  $T \rightarrow 0$ . Pero cuando  $T \rightarrow 0$  la tensión de vapor saturado de todas las substancias llega a ser tan pequeña cuanto se quiera, de modo que una cantidad dada finita de materia en un volumen finito dado no puede mantenerse en forma gaseosa para  $T \rightarrow 0$ .

Si, por otra parte, se considera un modelo de gas, en principio posible, constituido por partículas que se repelen entre sí, aunque este gas nunca se condensará, de todas formas y para temperaturas suficientemente bajas dejará de ser válida la estadística de Boltzmann; la aplicación de la estadística de Fermi o de la de Bose, en cambio, conduce a expresiones que satisfacen al teorema de Nernst conforme veremos más adelante.

#### § 46. Gas monoatómico. Influencia del momento cinético electrónico

Si en el estado normal de un átomo es diferente de cero uno de los momentos cinéticos  $L$  o  $S$ , el nivel normal carece, como antes, de estructura fina. De hecho, el que no exista estructura fina del nivel normal está siempre ligado con la anulación del momento cinético orbital  $L$ ; en cambio, el spin  $S$  puede ser diferente de cero (por ejemplo, los átomos en los vapores de metales alcalinos).

Un nivel con spin  $S$  es degenerado con multiplicidad  $2S+1$ . La única diferencia en comparación con el caso considerado en el párrafo que precede estriba solamente en que la suma estadística  $Z$  pasa a ser igual a  $2S+1$  (en vez de 1), como resultado de lo cual a la constante química (45.4) se añade la cantidad \*

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \quad (46.1)$$

Si el término normal de un átomo presenta estructura fina, hay que tener en cuenta que los intervalos de esta estructura pueden, en general, ser comparables

\* Como referencia escribiremos la fórmula para el potencial químico de un gas perfecto monoatómico con un peso estadístico (multiplicidad de la degeneración) del estado fundamental igual a  $g$ :

$$\mu = T \ln \left[ \frac{P}{g T^{5/2}} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[ \frac{N}{gV} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (46.1 \text{ a})$$

Esta fórmula se aplica también a un gas de Boltzmann de partículas elementales; así, para un gas electrónico es  $g = 2$ .

con  $T$ ; por ello, en la suma estadística deben tenerse en cuenta todas las componentes de estructura fina del término normal.

Como es sabido, las componentes de estructura fina difieren entre sí en los valores del momento cinético total del átomo (para los mismos momentos cinéticos orbital  $L$  y de spin  $S$ ). Designemos estos niveles, contándolos a partir del más bajo de ellos, por  $\epsilon_J$ . Cada nivel con un valor  $J$  dado es degenerado según las direcciones del momento cinético total, con una multiplicidad  $2J+1$  \*. Por consiguiente, la suma estadística toma la forma

$$Z = \sum_J (2J+1)e^{-\epsilon_J/T}; \quad (46.2)$$

la suma se extiende a todos los valores posibles de  $J$  (para  $L$  y  $S$  dados). Para la energía libre obtenemos:

$$F = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_J (2J+1)e^{-\epsilon_J/T} \right]. \quad (46.3)$$

Esta expresión se simplifica considerablemente en dos casos límite. Supongamos que la temperatura es tan elevada que  $T$  resulta grande comparada con todos los intervalos de estructura fina:

$$T \gg \epsilon_J.$$

Entonces se puede hacer  $e^{-\epsilon_J/T} \approx 1$  y  $Z$  pasa a ser igual, simplemente, al número total de componentes de estructura fina  $(2S+1)(2L+1)$ . En la expresión para la energía libre figurará la capacidad calorífica constante antes introducida  $c_v = 3/2$ , y a la constante química (45.4) se añade la cantidad

$$\zeta_{SL} = \ln(2S+1)(2L+1). \quad (46.4)$$

Las mismas expresiones para las magnitudes termodinámicas (con otro valor de  $\zeta$ ) se obtienen también en el caso límite opuesto, es decir, cuando  $T$  es pequeña comparada con los intervalos de estructura fina \*\*. En este caso se pueden omitir en la suma (46.2) todos los términos salvo aquél para el que  $\epsilon_J = 0$  (la más baja componente de estructura fina, es decir, el nivel normal del átomo). En definitiva, el término complementario con relación a (45.4) en la constante química

\* Suponemos que al átomo es aplicable el llamado enlace de Russell-Saunders — véase *Mecánica cuántica*, § 72.

\*\* Como ejemplo indicaremos que las cantidades  $\epsilon_J/k$  para las componentes del término normal triplete del átomo de oxígeno son iguales a  $230$  y  $320^\circ$ , para las componentes del término normal quintuplete del átomo de hierro, tienen valores entre  $600$  y  $1400^\circ$ , y para el término normal doblete del átomo de cloro, es igual a  $1300^\circ$ .

resulta igual a

$$\zeta_J = \ln (2J+1) \quad (46.5)$$

donde  $J$  es el momento cinético total del átomo en el estado normal.

De esta manera, cuando existe estructura fina del término fundamental de un átomo, la capacidad calorífica del gas toma un mismo valor constante para temperaturas suficientemente bajas y suficientemente elevadas, y en el intervalo entre unas y otras depende de la temperatura, pasando por un máximo. Además, no hay que perder de vista que para aquellos gases de los que de hecho cabe hablar aquí (vapores de metales pesados, oxígeno atómico, etc.), es importante tan sólo la región de altas temperaturas, en la que la capacidad calorífica del gas es ya constante.

Hasta aquí hemos prescindido por completo de la posible existencia en el átomo de un spin nuclear  $i$  diferente de cero. Como es sabido, la existencia del spin nuclear conduce al llamado desdoblamiento hiperfino de los niveles atómico. Los intervalos de esta estructura son, sin embargo, tan extremadamente estrechos que se les puede considerar pequeños comparados con  $T$  para absolutamente todas las temperaturas a las que el gas existe como gas \*. Por ello, al calcular la suma estadística, se puede prescindir por completo de las diferencias de energía entre las componentes de un multiplete hiperfino y tener en cuenta este desdoblamiento tan sólo como un aumento de la multiplicidad de la degeneración de todos los niveles ( $y$ , por lo tanto, también de la suma  $Z$ ) en un múltiplo  $2i+1$ . De acuerdo con esto, en la energía libre aparece un término complementario « nuclear »

$$F_{nuc} = - NT \ln (2i+1) \quad (46.6)$$

Este término no cambia la capacidad calorífica del gas (la correspondiente energía es  $E_{nuc} = 0$ ) y conduce solamente a cambiar la entropía en  $S_{nuc} = N \ln (2i+1)$ , es decir, la constante química en  $\zeta_{nuc} = \ln (2i+1)$ .

Teniendo en cuenta que la interacción del spin nuclear con la envuelta electrónica es extraordinariamente débil, la parte « nuclear » de las magnitudes termodinámicas no representa de ordinario ningún papel en los diferentes procesos térmicos, desapareciendo totalmente de las ecuaciones. En consecuencia, prescindiremos de estos términos, como se hace de ordinario; con otras palabras, convendremos en contar la entropía no a partir del valor 0, sino a partir del valor  $S_{nuc}$  debido a los spins nucleares.

---

\* Las temperaturas que corresponden a los intervalos de estructura hiperfina de los diferentes átomos se encuentran entre los límites de 0,1 a 1,5°.

## § 47. Gases diatómicos con moléculas de átomos distintos. Rotación de las moléculas

Pasando al cálculo de las magnitudes termodinámicas de un gas diatómico, indicaremos ante todo que, de manera análoga a como tenía sentido considerar los gases monoatómicos tan sólo para temperaturas  $T$  que son pequeñas comparadas con la energía de ionización, los gases diatómicos se pueden considerar tales únicamente bajo la condición de que  $T$  sea pequeña comparada con la energía de disociación de la molécula \*. Esta circunstancia, a su vez, conduce a que en la suma estadística hay que tener en cuenta solamente el término electrónico normal de la molécula.

Comenzaremos el estudio por el caso más importante, aquél en que la molécula del gas, en su estado normal electrónico, no posee ni spin ni momento cinético orbital de rotación respecto del eje ( $S = 0, \Lambda = 0$ ); este término electrónico carece, claro está, de estructura fina. Además, hay que distinguir el caso de las moléculas constituidas por átomos diferentes (en particular, por diferentes isótopos de un mismo elemento), y las moléculas formadas por átomos idénticos, ya que el último caso presenta características específicas propias. En este párrafo supondremos que la molécula está formada por átomos diferentes.

Como es sabido, un nivel de energía de una molécula diatómica se compone, dentro de cierta aproximación, de tres partes independientes: la energía electrónica (en la que se incluye también la energía de interacción coulombiana de los núcleos en su posición de equilibrio, y que contaremos a partir de la suma de las energías de los dos átomos separados), la energía de rotación y la energía de las vibraciones de los núcleos dentro de la molécula. Para un término electrónico singlete, estos niveles pueden escribirse en la forma \*\*

$$\epsilon_{vK} = \epsilon_0 + \hbar\omega(v+\frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1) \quad (47.1)$$

Aquí  $\epsilon_0$  es la energía electrónica,  $\hbar\omega$  el cuanto vibratorio,  $v$  el número cuántico vibratorio,  $K$  el número cuántico de rotación (momento cinético de rotación de la molécula),  $I = m'r_0^2$  el momento de inercia de la molécula ( $m' = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$  es la masa reducida de los dos átomos,  $r_0$  es el valor de equilibrio de la distancia entre núcleos).

Al substituir la expresión (47.1) en la suma estadística, ésta se descompone, evidentemente, en tres factores independientes:

$$Z = e^{-\epsilon_0/T} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} \quad (47.2)$$

\* Indicaremos como ejemplo las temperaturas  $I_{\text{dis}}/k$  para algunas moléculas diatómicas:  $\text{H}_2:52000^\circ$ ;  $\text{N}_2:85000^\circ$ ;  $\text{O}_2:59000^\circ$ ;  $\text{Cl}_2:29000^\circ$ ;  $\text{NO}:61000^\circ$ ;  $\text{CO}:98000^\circ$ .

\*\* Véase *Mecánica cuántica*, § 82.

donde las sumas « rotatoria » y « vibratoria » se definen por

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{k=0}^{\infty} (2K+1) e^{-\hbar^2/2Tl} K(K+1), \quad (47.3)$$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega/T(n+1/2)}, \quad (47.4)$$

y el factor  $2K+1$  en  $Z_{\text{rot}}$  tiene en cuenta la degeneración de los niveles rotatorios según las direcciones del momento cinético  $\mathbf{K}$ . Según esto, la energía libre se representa como suma de tres partes:

$$F = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} + N\epsilon_0 \quad (47.5)$$

( $m = m_1 + m_2$  es la masa de la molécula). El primer término se puede llamar parte *translatoria*  $F_{\text{tr}}$  (ya que está ligada con los grados de libertad del movimiento de translación de la molécula), y

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln Z_{\text{rot}}, \quad F_{\text{vib}} = -NT \ln Z_{\text{vib}} \quad (47.6)$$

las partes *rotatoria* y *vibratoria*. La parte *translatoria* se expresa siempre por una fórmula del tipo (43.1) con una capacidad calorífica constante  $c_{tr} = 3/2$  y una constante química igual a

$$\zeta_{\text{tr}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (47.7)$$

La capacidad calorífica total del gas se escribirá como suma de varios términos:

$$c_v = c_{tr} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}}, \quad c_p = c_{tr} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}} + 1, \quad (47.8)$$

cada uno de los cuales está ligado, respectivamente, con la excitación térmica del movimiento de translación de la molécula, de su rotación y de las vibraciones de los átomos dentro de ella.

Calculemos ahora la energía libre de rotación. Si la temperatura es tan elevada que

$$T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(« el cuarto de rotación »  $\hbar^2/2I$  es pequeño comparado con  $T$ ) \*, los términos con

\* De hecho, esta condición siempre se cumple para todos los gases, excluidos los dos isótopos del hidrógeno. Como ejemplo daremos los valores de  $\hbar^2/2kJ$  para algunas moléculas:  $H_2:85,4^\circ$ ;  $D_2:43^\circ$ ;  $HD:64^\circ$ ;  $N_2:2,9^\circ$ ;  $O_2:2,1^\circ$ ;  $Cl_2:0,36^\circ$ ;  $NO:2,4^\circ$ ;  $HCl:15,2^\circ$ .

grandes valores de  $K$  representan el papel fundamental en la suma (47.3). Pero para grandes valores de  $K$  la rotación de la molécula es cuasiclásica. Por lo tanto, en este caso, la suma estadística  $Z_{\text{rot}}$  se puede sustituir por la correspondiente integral clásica:

$$Z_{\text{rot}} = \int e^{-\epsilon(M)/T} d\tau_{\text{rot}} \quad (47.9)$$

donde  $\epsilon(M)$  es la expresión clásica de la energía cinética de rotación en función del momento  $M$ . Introduciendo un sistema de coordenadas en rotación  $\xi, \eta, \zeta$  ligado a la molécula, con el eje  $\zeta$  a lo largo del eje de la misma, y teniendo en cuenta que una molécula diatómica posee dos grados de libertad rotatorios y que el momento cinético de rotación de un sistema mecánico lineal es perpendicular a su eje, escribiremos:

$$\epsilon(M) = \frac{1}{2I}(M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

El elemento  $d\tau_{\text{rot}}$  es el producto, dividido por  $(2\pi\hbar)^2$  de las diferenciales  $dM_\xi dM_\eta$  y de las diferenciales de las «coordenadas generalizadas» correspondientes a  $M_\xi$  y  $M_\eta$ , es decir, de los ángulos infinitesimales de rotación en torno de los ejes  $\xi$  y  $\eta$ :  $d\phi_\xi d\phi_\eta$ <sup>\*</sup>. Pero el producto de dos ángulos de rotación infinitamente pequeños en torno de los ejes  $\xi$  y  $\eta$  no es sino un elemento de ángulo sólido  $d\omega_\xi$  correspondiente a la dirección del tercer eje  $\zeta$ ; la integración respecto del ángulo sólido dará el valor  $4\pi$ . De esta manera, tenemos \*\*:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2IT}(M_\xi^2 + M_\eta^2)\right] dM_\xi dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2} T.$$

De aquí resulta para la energía libre

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln T - NT \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \quad (47.10)$$

\* No hay que perder de vista que esta notación es, en cierto sentido, puramente convencional, ya que  $d\phi_\eta$  y  $d\phi_\xi$  no son diferenciales totales de ninguna función de la posición de los ejes.

\*\* Este valor  $Z_{\text{rot}}$  se puede obtener también de otra manera: considerando grandes los números  $K$  en la suma (47.3) y substituyendo la suma por una integración respecto de  $K$ , se encuentra:

$$Z_{\text{rot}} \cong \int_0^\infty 2K e^{-K^2\hbar^2/2IT} dK = \frac{2TI}{\hbar^2}$$

Por consiguiente, para el caso considerado de temperaturas no demasiado bajas, la parte de la capacidad calorífica que corresponde a la rotación resulta ser constante e igual a  $c_{\text{rot}} = 1$ , de acuerdo con los resultados generales del análisis clásico en el § 44 (a razón de 1/2 por cada grado de libertad de rotación). La parte de la constante química que corresponde a la rotación es  $\zeta_{\text{rot}} = \ln(2I/\hbar^2)$ . Veremos más adelante que existe un amplio intervalo de temperaturas en el que se cumple la condición  $T \gg \hbar^2/2I$ , a la vez que la parte vibratoria de la energía libre, y con ella también la parte vibratoria de la capacidad calorífica, no existen. En este intervalo, la capacidad calorífica de un gas diatómico es igual a  $c_v = c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}}$ , es decir,

$$\left. \begin{aligned} c_v &= \frac{5}{2} \\ c_p &= \frac{7}{2} \end{aligned} \right\} \quad (47.11)$$

y la constante química  $\zeta = \zeta_{\text{tr}} + \zeta_{\text{rot}}$ :

$$\zeta = \ln \left[ \frac{2I}{\hbar^2} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (47.12)$$

En el caso extremo opuesto de bajas temperaturas

$$T \ll \hbar^2/2I$$

basta conservar los dos primeros términos de la suma:

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT},$$

y obtenemos para la energía libre, dentro de la misma aproximación:

$$F_{\text{rot}} = -3NTe^{-\hbar^2/IT}. \quad (47.13)$$

De aquí se siguen la entropía

$$S_{\text{rot}} = \frac{3N\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/IT} \left( 1 + \frac{IT}{\hbar^2} \right). \quad (47.14)$$

y la capacidad calorífica

$$c_{\text{rot}} = 3N \left( \frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\hbar^2/IT}. \quad (47.15)$$

Así, pues, la entropía y la capacidad calorífica rotatorias de un gas tienden a cero, cuando  $T \rightarrow 0$ , según una ley esencialmente exponencial. A bajas temperaturas, por consiguiente, un gas diatómico se comporta como si fuese monoatómico; tanto

su capacidad calorífica como su constante química tienen los mismos valores que tendría un gas monoatómico formado por partículas de masa  $m$ .

En el caso general de temperaturas arbitrarias, la suma  $Z_{\text{rot}}$  debe calcularse numéricamente. En la fig. 3 se presenta el gráfico de  $c_{\text{rot}}$  en función de  $2TI/\hbar^2$ . La capacidad calorífica de rotación presenta un máximo igual a 1,1 para  $T = 0,81$  ( $\hbar^2/2I$ ), pasado el cual tiende asintóticamente al valor clásico 1 \*.

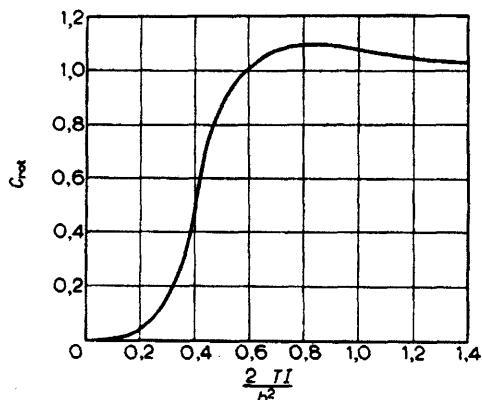


Fig. 3

#### § 48. Gas diatómico con moléculas de átomos idénticos. Rotación de las moléculas

Las moléculas diatómicas constituidas por átomos idénticos presentan características específicas, lo que hace necesario modificar algunas de las fórmulas obtenidas en el párrafo que precede.

Ante todo consideremos el caso límite de altas temperaturas, que permite un análisis clásico. Gracias a que ambos núcleos son idénticos, los dos sentidos opuestos en que puede orientarse el eje de la molécula (que difieren simplemente en la permutación de los núcleos) corresponden ahora a un mismo estado físico de la misma. Por ello, la integral estadística clásica (47.9) debe dividirse por 2. Esta circunstancia conduce a modificar la constante química, que pasa a ser igual a

$$\zeta_{\text{rot}} = \ln(I/\hbar^2). \quad (48.1)$$

\* Se puede obtener un desarrollo asintótico de las magnitudes termodinámicas para grandes valores de  $2TI/\hbar^2$ . Para la capacidad calorífica, los dos primeros términos del desarrollo son

$$c_{\text{rot}} = 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\hbar^2}{2TI} \right)^2$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta que este desarrollo da una mala aproximación para la función  $c_{\text{rot}}(T)$ .

Por igual razón desaparece el factor 2 también en el argumento del logaritmo en la suma  $\zeta_{\text{tr}} + \zeta_{\text{rot}}$  (47.12).

Cambios más fundamentales deben introducirse para temperaturas que exigen un tratamiento cuántico. Dado que, de hecho, toda la cuestión tiene interés solamente en la aplicación a los dos isótopos del hidrógeno ( $H_2$  y  $D_2$ ), nos limitaremos en lo que sigue a estos dos gases precisamente. Como es sabido \*, la condición de simetría cuántica respecto de los núcleos conduce a que en el término electrónico  $^1\Sigma_g^+$  (término normal de la molécula de hidrógeno) los niveles de rotación con valores pares e impares de  $K$  presentan diferente multiplicidad de degeneración nuclear: los niveles con  $K$  par (impar) se presentan solamente para un spin total par (impar) de ambos núcleos y tienen multiplicidades de degeneración relativa

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

para spin  $i$  semientero de los núcleos, o bien

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

cuando  $i$  es entero. Para el hidrógeno se ha adoptado una terminología según la cual las moléculas que se encuentran en estados con el mayor peso estadístico nuclear se llaman moléculas de *ortho*hidrógeno, y las que se encuentran en estados con peso mínimo, moléculas de *parahidrógeno*. De esta manera para las moléculas  $H_2$  y  $D_2$  tenemos los siguientes valores de los pesos estadísticos

$$H_2(i = \frac{1}{2}) \begin{cases} \text{ortho } g_u = \frac{3}{4}, \\ \text{para } g_g = \frac{1}{4}, \end{cases} \quad D_2(i = 1) \begin{cases} \text{ortho } g_g = \frac{2}{3}, \\ \text{para } g_u = \frac{1}{3}. \end{cases}$$

El índice  $g$  indica que la molécula tiene un spin nuclear total par (0 para  $H_2$ ; 0,2 para  $D_2$ ) y momentos cinéticos de rotación  $K$  pares; el índice  $u$  indica spins nucleares totales impares (1 para  $H_2$  y  $D_2$ ) y valores impares de  $K$ .

Mientras que en las moléculas con núcleos diferentes la multiplicidad nuclear de degeneración es la misma en todos los niveles rotatorios y, por consiguiente, tener en cuenta esta degeneración conduciría solamente a una variación de la constante química que no nos interesa, dicha multiplicidad modifica aquí la propia forma de la suma estadística, que hay que escribir ahora de la siguiente manera \*\*:

$$Z_{\text{rot}} = g_g Z_g + g_u Z_u, \quad (48.2)$$

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 86.

\*\* La normalización que hemos adoptado para los pesos estadísticos nucleares (tal que  $g_g + g_u = 1$ ) significa que contamos la entropia a partir del valor  $\ln(2i+1)^2$  de acuerdo con la condición adoptada al fin del § 46.

donde

$$Z_g = \sum_{K=0,2,\dots} (2K+1)e^{-\hbar^2/2IT)K(K+1)}, \quad (48.3)$$

$$Z_u = \sum_{K=1,3,\dots} (2K+1)e^{-\hbar^2/2IT)K(K+1)}.$$

De manera análoga varía la energía libre

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln(g_g Z_g + g_u Z_u) \quad (48.4)$$

y las demás magnitudes termodinámicas. A altas temperaturas

$$Z_g \cong Z_u \cong \frac{1}{2} Z_{\text{rot}} = \frac{TI}{\hbar^2},$$

de modo que para la energía libre se obtiene, como debía ser, la expresión clásica anterior.

Cuando  $T \rightarrow 0$ , la suma  $Z_g$  tiende a la unidad, y  $Z_u$  tiende exponencialmente a cero; por consiguiente, a bajas temperaturas, un gas se comportará como un gas monoatómico (capacidad calorífica  $c_{\text{rot}} = 0$ ) a cuya constante química hay que añadir solamente la «parte nuclear», igual a  $\zeta_{\text{nuc}} = \ln g_g$ .

Las fórmulas escritas aquí se aplican, claro está, a un gas que se encuentra en equilibrio térmico completo. En un tal gas, la razón del número de moléculas de parahidrógeno al de moléculas de ortohidrógeno es una función determinada de la temperatura, igual, según la distribución de Boltzmann, a

$$\left. \begin{aligned} x_{H_2} &= \frac{N_{\text{ortho}-H_2}}{N_{\text{para}-H_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g} \\ \frac{1}{x_{D_2}} &= \frac{N_{\text{ortho}-D_2}}{N_{\text{para}-D_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u} \end{aligned} \right\} \quad (48.5)$$

Al variar la temperatura de 0 a  $\infty$ , la razón  $x_{H_2}$  varía de 0 a 3, y la  $x_{D_2}$ , de 0 a  $1/2$  (para  $T = 0$  todas las moléculas, naturalmente, se encuentran en un estado con el menor valor de  $K$ , el  $K = 0$ , lo que corresponde a para- $H_2$  o a orto- $D_2$  puros).

Sin embargo, no hay que perder de vista que la probabilidad de que varíe el spin nuclear total en las colisiones de moléculas es muy pequeña. Como consecuencia, las moléculas de ortohidrógeno y de parahidrógeno se comportan prácticamente como modificaciones del hidrógeno distintas que no se transforman entre sí \*. Como resultado, nos encontramos en la práctica no con un gas en equilibrio, sino con una mezcla de las modificaciones orto y para que no está en equilibrio, si bien las cantidades relativas de una y otra poseen un valor constante dado \*\*. La ener-

\* Si no existen catalizadores especiales.

\*\* Para un gas ordinario, que se encuentra durante largo tiempo a la temperatura ambiente, esta razón es igual a  $x_{H_2} = 3$ ,  $x_{D_2} = 1/2$ .

gía libre de esta mezcla es igual a la suma de las energías libres de ambas componentes.

En particular, para  $x = \infty$  (orto- $H_2$  puro o para- $D_2$  puro) tenemos:

$$F_{\text{rot}} = -NT \log g_u Z_u.$$

A bajas temperaturas ( $\hbar^2/2IT \gg 1$ ), en  $Z_u$  se puede conservar solamente el primer término de la suma, de modo que será  $Z_u = 3e^{-\hbar^2/IT}$ , y la energía libre

$$F_{\text{rot}} = N \frac{\hbar^2}{I} - NT \ln 3g_u.$$

Esto significa que el gas se comportará como monoatómico ( $c_{\text{rot}} = 0$ ), apareciendo en la constante química un término complementario  $\ln 3g_u$ , y en la energía un término constante  $N\hbar^2/I$ , que corresponde a la energía de rotación de todas las moléculas con  $K = 1$ .

#### § 49. Gas diatómico. Vibraciones de los átomos

La parte vibratoria de las magnitudes termodinámicas de un gas llega a cobrar importancia para temperaturas considerablemente más altas que la parte de rotación, dado que los intervalos de estructura vibratoria de los términos son grandes comparados con los intervalos de la estructura de rotación \*.

Sin embargo, supondremos que la temperatura es grande sólo hasta el punto en que, en esencia, están excitados únicamente los niveles de vibración no demasiado elevados. En tal caso, las vibraciones son pequeñas (y, por consiguiente, también armónicas), y los niveles de energía se determinan por la expresión ordinaria  $\hbar\omega(v+1/2)$ , utilizada en (47.4).

El cálculo de la suma estadística de vibración  $Z_{\text{vib}}$  (47.4) se efectúa de manera elemental. Debido a la rápida convergencia de la serie, la suma se puede extender formalmente hasta  $v = \infty$ . Convendremos en contar la energía de la molécula a partir del más bajo nivel vibratorio [ $v = 0$ ; es decir, incluimos el término  $\hbar\omega/2$  en la constante  $\epsilon_0$  que aparece en (47.1)].

Tenemos entonces:

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega/T)v} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}},$$

---

\* Como ejemplo indicaremos los valores de  $\hbar\omega/k$  para algunos gases diatómicos:  $H_2: 6100^\circ$ ;  $N_2: 3340^\circ$ ;  $O_2: 2230^\circ$ ;  $NO: 2690^\circ$ ;  $HCl: 4140^\circ$ .

de donde resulta para la energía libre

$$F_{\text{vib}} = NT \ln (1 - e^{-\hbar\omega/T}), \quad (49.1)$$

para la entropía

$$S_{\text{vib}} = -N \ln (1 - e^{-\hbar\omega/T}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/T} - 1)}, \quad (49.2)$$

para la energía

$$E_{\text{vib}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \quad (49.3)$$

y para la capacidad calorífica

$$c_{\text{vib}} = \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (49.4)$$

En la fig. 4 se representa gráficamente  $c_{\text{vib}}$  en función de  $T/\hbar\omega$ .

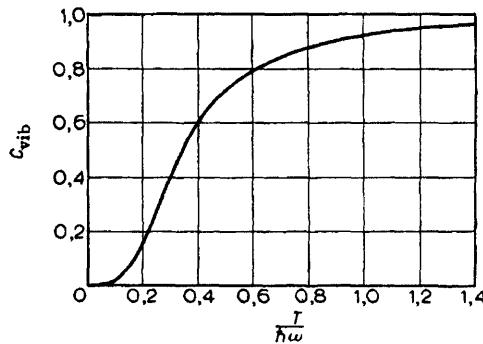


FIG. 4

A bajas temperaturas ( $\hbar\omega \gg T$ ) todas estas magnitudes tienden exponencialmente a cero:

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -NT e^{-\hbar\omega/T}, \\ c_{\text{vib}} &= \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \end{aligned} \quad (49.5)$$

En cambio, a altas temperaturas ( $\hbar\omega \ll T$ ) tenemos:

$$F_{\text{vib}} = -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (49.6)$$

a la que corresponde una capacidad calorífica constante  $c_{\text{vib}} = 1$ \* y una constante química  $\zeta_{\text{vib}} = -\ln \hbar\omega$ . Sumando con los valores (47.11), (47.12), se encuentra que para temperaturas  $T \gg \hbar\omega$  la capacidad calorífica total de un gas diatómico es igual a \*\*

$$c_v = \frac{7}{2}, \quad c_p = \frac{9}{2} \quad (49.7)$$

y la constante química

$$\zeta = \ln \left[ \frac{(2)I}{\omega \hbar^6} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (49.8)$$

Para las moléculas de átomos idénticos debe omitirse en esta fórmula el factor (2). Los dos primeros términos del desarrollo de  $E_{\text{vib}}$  son

$$E_{\text{vib}} = NT - \frac{1}{2}N\hbar\omega. \quad (49.9)$$

La aparición del término constante  $-\frac{1}{2}N\hbar\omega$  se debe a que contamos la energía a partir del más bajo nivel cuántico (es decir, a partir de la energía de las « vibraciones nulas »), mientras que la energía clásica debería contarse a partir del mínimo de la energía potencial.

La expresión (49.6) para la energía libre se puede obtener, naturalmente, también de manera clásica, ya que para  $T \gg \hbar\omega$  son esenciales los números cuánticos y grandes, para los que el movimiento es cuasiclásico. La energía clásica de pequeñas vibraciones con frecuencia  $\omega$  tiene la forma

$$\epsilon_{\text{vib}}(p, q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m'\omega^2q^2}{2}$$

( $m'$  es la masa reducida). La integración con esta expresión para  $\epsilon$  da para la integral estadística el valor

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\epsilon_{\text{vib}}/T} \, dp dq = \frac{T}{\hbar\omega}, \quad (49.10)$$

\* De acuerdo nuevamente con los resultados clásicos del § 44.

\*\* Como se ve en la figura 4,  $c_{\text{vib}}$  coincide de hecho aproximadamente con su valor límite 1 ya para  $T \approx \hbar\omega$  (así, para  $T/\hbar\omega = 1$  es  $c_{\text{vib}} = 0,93$ ). La condición práctica de aplicabilidad de las expresiones clásicas se puede escribir en la forma  $T \gg \hbar\omega/3$ .

que corresponde a (49.6) \* (dada la rápida convergencia de la integral, la integración respecto de  $q$  se puede efectuar entre los límites  $-\infty$  y  $+\infty$ ).

Para temperaturas suficientemente altas, cuando se excitan vibraciones con valores de  $v$  grandes, pueden llegar a cobrar importancia fundamental los efectos de anarmonidad de las vibraciones y las interacciones de éstas con la rotación de la molécula (estos efectos son, en principio, del mismo orden). Gracias a que  $v$  es grande, la correspondiente corrección a las magnitudes termodinámicas se puede determinar por métodos clásicos.

Consideremos la molécula como un sistema mecánico de dos partículas, que interactúan según la ley  $U(r)$ , en el sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo su centro de masas. La energía (la función de Hamilton) que describe clásicamente de manera exacta la rotación y la vibración del sistema, es suma de la energía cinética (como energía de una partícula de masa reducida  $m'$ ) y la energía potencial  $U(r)$ . La integral estadística, después de integrar respecto de los impulsos, se reduce a una integral respecto de las coordenadas:

$$\int e^{-U(r)/T} dV,$$

y después de integrar con relación a los ángulos (en coordenadas esféricas) queda la integral

$$\int_0^{\infty} e^{-U(r)/T} r^2 dr.$$

La aproximación que corresponde a vibraciones armónicas y a una rotación de la molécula, unas y otra independientes, se obtiene si se hace  $U(r) = U_0 + \frac{1}{2}m'\omega^2(r - r_0)^2$  y en la integración se substituye el factor lentamente variable  $r^2$  por  $r_0^2$ , donde  $r_0$  es la distancia de equilibrio entre ambas partículas;  $U_0 = U(r_0)$ . Para tener en cuenta el carácter anarmónico de las vibraciones y su interacción con la rotación, escribiremos ahora

$$U(r) = U_0 + \frac{m'\omega^2r_0^2}{2}(\xi^2 - \alpha\xi^3 + \beta\xi^4) \quad (49.11)$$

[ $\xi = (r/r_0) - 1$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes\*\*] y desarrollaremos luego todo el integrando, una vez separado de él el factor

$$\exp\{-(U_0 + \frac{1}{2}m'\omega^2r_0^2\xi^2)/T\}$$

\* Este mismo valor se obtiene substituyendo la suma respecto de  $v$  por una integración respecto de  $dv$ .

\*\* Estas constantes se pueden expresar en función de las constantes espectroscópicas de la molécula (véase *Mecánica cuántica*, § 82).

en potencias de  $\xi$ . En el desarrollo hay que conservar los términos que, después de la integración, darán la primera potencia de la temperatura que sigue a la potencia principal; la integración respecto de  $\xi$  se efectúa entre los límites  $-\infty$  y  $+\infty$ . El término de orden cero del desarrollo da el valor ordinario de la integral estadística, y todos los restantes, la corrección buscada. Prescindiendo de los cálculos intermedios, he aquí el resultado final para la corrección a la energía libre:

$$F_{\text{anar}} = -NT^2 \frac{1}{2I\omega^2} \left[ 1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2 \right]. \quad (49.12)$$

De esta manera, los efectos de anarmonicidad de las vibraciones (y de la interacción de éstas con la rotación) conducen a una corrección en la energía libre que es proporcional al cuadrado de la temperatura. De acuerdo con esto, a la capacidad calorífica se añade un término que es proporcional a la primera potencia de la temperatura.

### § 50. Gas diatómico. Influencia del momento cinético electrónico

Algunas moléculas (a decir verdad, muy pocas) poseen un momento cinético orbital o de spin no nulo en su estado electrónico normal.

Como es sabido, el que exista un momento cinético orbital  $\Lambda$  diferente de cero conduce a una doble degeneración del término electrónico, que corresponde a la doble posibilidad de orientación de este momento respecto del eje de la molécula \*. Esta circunstancia se refleja en las magnitudes termodinámicas de un gas en el sentido de que gracias a que la suma estadística queda multiplicada por 2, se añade a la constante química la cantidad

$$\zeta_\Lambda = \ln 2. \quad (50.1)$$

La existencia de un spin  $S$  distinto de cero conduce al desdoblamiento en  $2S+1$  términos; los intervalos de esta estructura fina, sin embargo, son tan pequeños (para  $\Lambda = 0$ ), que es siempre posible prescindir de ellos en el cálculo de las magnitudes termodinámicas. La existencia del spin no nulo conduce solamente a aumentar la multiplicidad de la degeneración de todos los niveles en un factor  $(2S+1)$ , de acuerdo con lo cual a la constante química se añade la cantidad

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \quad (50.2)$$

Un estudio especial exige la estructura fina que resulta de ser  $S \neq 0, \Lambda \neq 0$ .

---

\* Rigurosamente hablando, tiene lugar un desdoblamiento del término en dos niveles (la llamada duplicación- $\Lambda$ ), la distancia entre los cuales, sin embargo, es tan pequeña, que podemos aquí prescindir de ella por completo.

Los intervalos de estructura fina pueden en este caso alcanzar valores que obliguen a tenerlos en cuenta en el cálculo de las magnitudes termodinámicas. Deduzcamos las fórmulas para el caso de un término electrónico doblete \*. Cada componente del doblete electrónico tiene su estructura propia de vibración y rotación, cuyos parámetros se pueden considerar iguales para ambas componentes. Por ello, en la suma estadística (47.2) aparece aun un factor:

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}$$

donde  $g_0, g_1$  son las multiplicidades de degeneración de las componentes del doblete, y  $\Delta$  la distancia entre ellas. A la energía libre se suma así una parte «electrónica» que vale

$$F_{el} = -NT \ln(g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}). \quad (50.3)$$

Escribamos también la capacidad calorífica «electrónica» que debe añadirse a las otras componentes de la capacidad calorífica:

$$c_{el} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\Delta/T}\right] \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta/T}\right]}. \quad (50.4)$$

En ambos límites,  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$ ,  $c_{el}$  tiende, naturalmente, a cero, y para una cierta temperatura  $T \sim \Delta$  presenta un máximo.

#### PROBLEMA

Determinar la corrección a la energía libre del oxígeno debida al primer término electrónico excitado de la molécula O<sub>2</sub> (véase la nota). La temperatura es grande comparada con el cuantovibratorio, pero pequeña en comparación con la distancia  $\Delta$  entre el término normal <sup>3</sup> $\Sigma$  y el excitado <sup>1</sup> $\Delta$ .

*Solución.* La suma estadística es

$$Z = 3 \cdot \frac{T}{\hbar\omega} \cdot \frac{TI}{\hbar^2} + 2e^{-\Delta/T} \cdot \frac{T}{\hbar\omega'} \cdot \frac{TI'}{\hbar^2}$$

donde el primer término y el segundo representan las sumas estadísticas para los términos fundamental y excitado, cada una de las cuales es el producto de factores electrónico, vibratorio y

\* Este caso se presenta en el NO; el término electrónico normal de la molécula NO es el doblete  $\Pi^1_{1g}, \Pi^1_{1u}$  con una anchura (en grados)  $\Delta = 178^\circ$ . Ambas componentes del doblete son doblemente degeneradas.

Un caso singular se presenta en el oxígeno. El término electrónico normal de la molécula O<sub>2</sub> es un triplete muy estrecho <sup>3</sup> $\Sigma$ , cuya anchura se puede despreciar. Pero, por pura casualidad, el término siguiente (excitado) <sup>1</sup> $\Delta$  (doblemente degenerado) se encuentra a una distancia relativamente próxima,  $\Delta = 11300^\circ$ , y puede excitarse a altas temperaturas, lo que influye sobre las magnitudes termodinámicas.

de rotación. La corrección buscada a la energía libre es así

$$F_{1\Delta} = -NT \ln \left( 1 + \frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2} e^{-\Delta/T} \right) \cong -NT \frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2} e^{-\Delta/T}$$

donde  $\omega$ ,  $r_0$  y  $\omega'$ ,  $r_0'$  son las frecuencias y las distancias de equilibrio entre los núcleos en los estados electrónicos normal y excitado.

### § 51. Gas poliatómico

La energía libre de un gas poliatómico, como la de un gas diatómico, se puede representar en forma de suma de tres partes: translatoria, rotatoria y vibratoria. La parte translatoria se caracteriza, como antes, por una capacidad calorífica y una constante química iguales a

$$c_{\text{trans}} = \frac{3}{2}, \quad \zeta_{\text{trans}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (51.1)$$

Gracias a que los momentos de inercia de las moléculas poliatómicas son grandes (y, por consiguiente, sus cuantos de rotación son pequeños) el movimiento de rotación se puede considerar siempre como clásico \*. Una molécula poliatómica tiene tres grados de libertad de rotación y, en general, tres momentos principales de inercia diferentes  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ . Por ello, su energía cinética de rotación es

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{M_\xi^2}{2I_1} + \frac{M_\eta^2}{2I_2} + \frac{M_\zeta^2}{2I_3} \quad (51.2)$$

donde  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  son las coordenadas en el sistema en rotación cuyos ejes coinciden con los ejes principales de inercia de la molécula (dejamos de lado, por el momento, el caso particular de las moléculas constituidas por átomos colocados sobre una misma recta). Esta expresión debe substituirse en la integral estadística

$$Z_{\text{rot}} = \int' e^{-\epsilon_{\text{rot}}/T} d\tau_{\text{rot}} \quad (51.3)$$

donde

$$d\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} dM_\xi dM_\eta dM_\zeta d\phi_\xi d\phi_\eta d\phi_\zeta,$$

\* Los efectos de cuantizar la rotación se pueden observar solamente en el metano  $\text{CH}_4$ , en el que deben aparecer para temperaturas de, aproximadamente, 50 °K (véase el problema en este párrafo).

y el apóstrofo en la integral significa, como de ordinario, que la integración debe extenderse solamente a aquellas orientaciones de la molécula que son físicamente distintas entre sí.

Si la molécula posee algún eje de simetría, ciertas rotaciones en torno de este eje transforman la molécula en sí misma y se reducen a la permutación de átomos idénticos. Es claro que el número de orientaciones de la molécula físicamente indistinguibles es igual al número de los giros que le son permitidos en torno del eje de simetría (incluyendo la transformación idéntica, es decir, un giro de  $360^\circ$ ). Designando este número por  $\sigma^*$ , podemos efectuar, simplemente, la integración en (51.3) respecto de todas las orientaciones, dividiendo a la vez toda la expresión por  $\sigma$ .

En el producto  $d\phi_\xi d\phi_\eta d\phi_\zeta$  de tres rotaciones infinitamente pequeñas, se puede considerar  $d\phi_\xi d\phi_\eta$  como un elemento  $d\Omega_\zeta$  de ángulo sólido para la dirección del eje  $\zeta$ . La integración respecto de este último se efectúa independientemente de la integración respecto de los giros  $d\phi_\zeta$  en torno del mismo eje  $\zeta$  y da el valor  $4\pi$ . La integración luego respecto de  $d\phi_\zeta$  da otro factor  $2\pi$ . Integrando también respecto de  $dM_\xi dM_\eta dM_\zeta$  (entre los límites  $-\infty$  y  $+\infty$ ), se encuentra en definitiva:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3} (2\pi T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}.$$

De aquí se sigue para la energía libre

$$F = -\frac{3}{2}NT \ln T - NT \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \quad (51.4)$$

De esta manera, para la capacidad calorífica de rotación tenemos, de acuerdo con el § 44:

$$c_{\text{rot}} = \frac{3}{2} \quad (51.5)$$

y la constante química es igual a

$$\zeta_{\text{rot}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3} \quad (51.6)$$

Si todos los átomos en la molécula se encuentran sobre una misma recta (molécula lineal), aquélla posee en total, como en la molécula diatómica, dos grados de libertad rotatorios y un momento de inercia  $I$ . La capacidad calorífica de rotación y la constante química, son iguales, como en el gas diatómico, a:

---

\* Así, en el  $\text{H}_2\text{O}$  (triángulo isósceles)  $\sigma = 2$ ; en el  $\text{NH}_3$  (pirámide triangular regular)  $\sigma = 3$ ; en el  $\text{CH}_4$  (tetraedro)  $\sigma = 12$ ; en el  $\text{C}_6\text{H}_6$  (hexágono regular)  $\sigma = 12$ .

$$c_{\text{rot}} = k, \quad \zeta_{\text{rot}} = \ln \frac{2I}{\sigma \hbar^2} \quad (51.7)$$

donde  $\sigma = 1$  para una molécula no simétrica (por ejemplo, NNO) y  $\sigma = 2$  para una molécula que es simétrica respecto de su punto medio (por ejemplo, OCO).

La parte vibratoria de la energía libre de un gas poliatómico se calcula de manera análoga a como se hizo para la de un gas diatómico. La diferencia consiste en que una molécula poliatómica posee, no un grado de libertad vibratorio, sino varios. Así, una molécula  $n$ -atómica (no lineal) tiene, evidentemente,  $r_{\text{vib}} = 3n - 6$  grados de libertad vibratorios; en cambio, para una molécula lineal  $n$ -atómica es  $r_{\text{vib}} = 3n - 5$  (véase § 44). El número de grados de libertad vibratorios determina el número de las llamadas *vibraciones normales* de la molécula, a cada una de las cuales corresponde su frecuencia  $\omega_\alpha$  (el índice  $\alpha$  numera las vibraciones normales). Hay que tener en cuenta que algunas de las frecuencias  $\omega_\alpha$  pueden coincidir entre sí; en tales casos se habla de una frecuencia múltiple.

En la aproximación armónica, en la que las vibraciones se suponen pequeñas (únicamente consideramos estas temperaturas), todas las vibraciones normales son independientes, y la energía vibratoria es la suma de las energías de cada una de las vibraciones por separado. En consecuencia, la suma estadística vibratoria se descompone en el producto de sumas estadísticas de las vibraciones individuales, y para la energía libre  $F_{\text{vib}}$  se obtiene una suma de expresiones del tipo (49.1)

$$F_{\text{vib}} = NT \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{\alpha}/T}). \quad (51.8)$$

En esta suma cada frecuencia figura un número de veces igual a su multiplicidad. Este mismo tipo de suma se obtiene, análogamente, para las partes vibratorias de las otras magnitudes termodinámicas.

Cada una de las vibraciones normales da, en su límite clásico ( $T \gg \hbar \omega_{\alpha}$ ), una contribución a la capacidad calorífica igual a  $c_{\text{vib}} = 1$ ; para  $T$  mayor que el mayor de los  $\hbar \omega_{\alpha}$ , se obtendría

$$c_{\text{vib}} = r_{\text{vib}} \quad (51.9)$$

Sin embargo, de hecho este límite no se alcanza, ya que las moléculas poliatómicas se descomponen, de ordinario, para temperaturas considerablemente más bajas.

Las diferentes frecuencias  $\omega_\alpha$  de una molécula poliatómica se distribuyen generalmente en un amplio intervalo de valores. A medida que aumenta la temperatura, se « incluyen » gradualmente en la capacidad calorífica diferentes vibraciones normales. Esta circunstancia conduce a que la capacidad calorífica de los gases poliatómicos se puede considerar a menudo como aproximadamente constante en intervalos de temperatura bastante amplios.

Conviene hacer notar la posibilidad de una singular transición que lleva de una vibración a una rotación, un ejemplo de la cual lo ofrece la molécula de etano  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Esta molécula está constituida por dos grupos  $\text{CH}_3$  que se encuentran a determinada distancia uno de otro y orientados de determinada manera uno respecto del otro. Una de las vibraciones normales de la molécula consiste en una «vibración de torsión», en la cual uno de los grupos  $\text{CH}_3$  se da la vuelta respecto del otro. Al aumentar la energía de las vibraciones, crece su amplitud, y en último término, para temperaturas suficientemente elevadas, las vibraciones se transforman en una rotación libre. En definitiva, la contribución de este grado de libertad a la capacidad calorífica alcanza, para una excitación total de las vibraciones, un valor aproximadamente igual a 1, comienza a disminuir si se sigue aumentando la temperatura y tiende asintóticamente al valor  $1/2$  característico de la rotación.

Finalmente, indicaremos que si la molécula posee un spin  $S$  no nulo (por ejemplo, las moléculas  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ), a la constante química se añade la cantidad

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \quad (51.10)$$

#### PROBLEMA

Determinar la suma estadística de rotación para el metano a bajas temperaturas.

*Solución.* Conforme se indicó ya en la nota de la pág. 170, para temperaturas suficientemente bajas el cálculo de  $Z_{\text{rot}}$  para el metano debe efectuarse cuánticamente.

La molécula  $\text{CH}_4$  tiene la forma de un tetraedro y pertenece al tipo del trompo esférico, de modo que sus niveles de rotación son iguales a  $(\hbar^2/2I)J(J+1)$ , donde  $I$  es el valor común de los tres momentos de inercia principales y  $J$  es el número cuántico rotatorio. Dado que el spin del núcleo H es  $i = 1/2$  y que el spin del núcleo del átomo de carbono  $\text{C}^{12}$  es igual a 0, el spin nuclear total de la molécula  $\text{CH}_4$  puede ser igual a 0, 1, 2 (los correspondientes pesos estadísticos nucleares son: 1, 3, 5)\*. Para cada valor dado de  $J$  existe un determinado número de estados con diferentes valores del spin nuclear total. En la tabla siguiente se dan estos números para los cinco primeros valores de  $J$ :

Spin nuclear	0	1	2
$J = 0$	—	—	1
$J = 1$	—	1	—
$J = 2$	2	1	—
$J = 3$	—	2	1
$J = 4$	2	2	1

El valor de la suma  $Z_{\text{rot}}$ , que se obtiene al tener en cuenta las multiplicidades totales de degeneración según las direcciones del momento cinético de rotación y del spin nuclear, hay que dividirlo aun por 16 si convenimos en contar la entropía a partir del valor  $\ln(2i+1)^4 = \ln 16$  (cf. la nota en la pág. 162). En definitiva se obtiene:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16}e^{-\hbar^2/IT} + \frac{25}{16}e^{-3\hbar^2/IT} + \frac{77}{16}e^{-6\hbar^2/IT} + \frac{117}{16}e^{-10\hbar^2/IT} + \dots$$

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 105, problema 5.

## CAPÍTULO 5

### LAS DISTRIBUCIONES DE FERMI Y DE BOSE

#### § 52. La distribución de Fermi

Si la temperatura de un gas perfecto (para una densidad dada del mismo) es suficientemente baja, la estadística de Boltzmann deja de ser aplicable y hay que construir otra estadística en la que los números de ocupación medios de los diferentes estados cuánticos de las partículas no se suponen ya pequeños.

Esta estadística, sin embargo, resulta ser diferente según sea el tipo de funciones de onda que describen al gas considerado como un sistema de  $N$  partículas idénticas. Como es sabido, estas funciones deben ser o antisimétricas o simétricas con relación a las permutaciones de un par cualquiera de partículas, dándose el primer caso para partículas con spin semientero, y el segundo, para partículas con spin entero.

Para un sistema de partículas descrito por funciones de onda antisimétricas vale el llamado *principio de Pauli*: en cada estado cuántico no pueden hallarse simultáneamente más de una partícula. La estadística fundada en este principio se llama *estadística de Fermi* (o estadística de Fermi-Dirac) \*.

De manera análoga a como se procedió en el § 37, aplicaremos la distribución de Gibbs al conjunto de todas las partículas del gas que se encuentran en un estado cuántico dado; conforme se indicó ya en el § 37, esto es posible incluso cuando existe interacción de intercambio entre las partículas. Designaremos de nuevo por  $\Omega_k$  el potencial termodinámico de este sistema de partículas, y de acuerdo con la fórmula general (35.3) tendremos:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} (e^{(\mu - \epsilon_k)/T})^{n_k}, \quad (52.1)$$

ya que la energía de  $n_k$  partículas en el  $k$ -ésimo estado es, simplemente,  $n_k \epsilon_k$ . Según el principio de Pauli, los números de ocupación de cada estado pueden tomar sola-

\* Fue propuesta por FERMI para los electrones, y su relación con la mecánica cuántica fue establecida por DIRAC (1926).

mente los valores 0 y 1. Por consiguiente, obtenemos:

$$\Omega_k = -T \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_k)/T}).$$

Dado que el número medio de partículas en el sistema es igual a la derivada del potencial  $\Omega$  respecto del potencial químico  $\mu$  cambiada de signo, en este caso el número medio de partículas en el  $k$ -ésimo estado cuántico se obtiene calculando la derivada

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu - \epsilon_k)/T}}{1 + e^{(\mu - \epsilon_k)/T}},$$

o bien, finalmente:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}. \quad (52.2)$$

Ésta es precisamente la función de distribución para un gas perfecto que obedece a la estadística de Fermi (para abreviar, llamaremos a un gas de este tipo *gas de Fermi*). Para  $e^{(\mu - \epsilon_k)/T} \ll 1$  se transforma, como debía ser, en la función de distribución de Boltzmann \*.

La distribución de Fermi está normalizada por la condición

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1} = N \quad (52.3)$$

donde  $N$  es el número total de partículas del gas. Esta igualdad determina de modo implícito el potencial químico como función de  $T$  y  $N$ .

El potencial termodinámico  $\Omega$  del gas conjunto se obtiene sumando  $\Omega_k$  respecto de todos los estados cuánticos:

$$\Omega = -T \sum_k \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_k)/T}). \quad (52.4)$$

### § 53. La distribución de Bose

Pasemos ahora a estudiar la estadística a que obedece un gas perfecto consti-

\* En la estadística de Boltzmann la expresión (52.1) debe desarrollarse en potencias de la pequeña cantidad  $e^{(\mu - \epsilon_k)/T}$ ; el primer término del desarrollo es

$$\Omega_k = -Te^{(\mu - \epsilon_k)/T},$$

de donde, derivando respecto de  $\mu$ , se obtiene de nuevo la fórmula de distribución de Boltzmann.

tuido por partículas cuyo conjunto se describe por funciones de onda simétricas, es decir, a la llamada *estadística de Bose* (o estadística de Bose-Einstein) \*.

Nada limita los números de ocupación de los estados cuánticos en el caso de funciones de onda simétricas y dichos números pueden tomar valores arbitrarios. La función de distribución se puede deducir de la misma manera como en el párrafo anterior; escribiremos:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} (e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}) n_k.$$

La serie geométrica que aquí aparece converge sólo si  $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} < 1$ . Dado que esta condición debe cumplirse para todos los valores  $\varepsilon_k$  (en particular, también para  $\varepsilon_k = 0$ ), es claro que en cualquier caso debe ser:

$$\mu < 0. \quad (53.1)$$

Así, pues, en la estadística de Bose el potencial químico es siempre negativo. En relación con esto recordemos que en la estadística de Boltzmann el potencial químico tiene siempre valores negativos (grandes en valor absoluto); en la estadística de Fermi, en cambio,  $\mu$  puede ser tanto negativo como positivo.

Sumando la serie geométrica, obtenemos:

$$\Omega_k = T \ln (1 - e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}).$$

De aquí se siguen los números medios de ocupación  $\bar{n}_k = -\partial \Omega_k / \partial \mu$ :

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}-1}. \quad (53.2)$$

Esta es precisamente la función de distribución de un gas perfecto que obedece a la estadística de Bose (o, como diremos para abreviar, de un gas de Bose). Esta función difiere de la función de distribución de Fermi en el signo ante la unidad en el denominador. Como esta última distribución, para  $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} \ll 1$  se transforma, naturalmente, en la función de distribución de Boltzmann. El número total de partículas en el gas se expresa por la fórmula

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}-1}, \quad (53.3)$$

y el potencial termodinámico  $\Omega$  del gas en conjunto se obtiene sumando  $\Omega_k$  respecto de todos los estados cuánticos:

---

\* Fue introducida para los cuantos de luz por BOSE, y luego generalizada por EINSTEIN (1924).

$$\Omega = T \sum_k \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/T}). \quad (53.4)$$

### § 54. Gases de Fermi y de Bose no en equilibrio

De manera análoga a como se procedió en el § 40, también para los gases de Fermi y de Bose que no están en equilibrio se puede calcular la entropía, y así, a partir de la condición de máximo de ésta, obtener de nuevo las funciones de distribución de Fermi y de Bose.

En el caso de Fermi, en cada uno de los estados cuánticos no se puede encontrar más de una partícula, pero los números  $N_j$  no son pequeños y, en general, son del mismo orden que los números  $G_j$  (todas las notaciones son las mismas que en el § 40).

El número de maneras posibles de distribuir  $N_j$  partículas idénticas entre  $G_j$  estados (sin que se encuentre más de una en cada uno de ellos) no es sino el número de maneras como es posible elegir  $N_j$  de los  $G_j$  estados, es decir, el número de combinaciones de  $G_j$  elementos de orden  $N_j$ . De esta manera tenemos:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!(G_j-N_j)!}. \quad (54.1)$$

Tomando logaritmos en esta expresión y utilizando para los logaritmos de las tres factoriales la fórmula  $\ln N! = N \ln N/e$ , se encuentra:

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln(G_j - N_j)\}. \quad (54.2)$$

Introduciendo de nuevo los números medios de ocupación de los estados cuánticos  $\bar{n}_j = N_j/G_j$ , obtenemos finalmente la siguiente expresión para la entropía de un gas de Fermi que no está en equilibrio:

$$S = - \sum_j G_j \{\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j)\} \quad (54.3)$$

A partir de la condición de máximo de esta expresión de acuerdo con las ecuaciones (40.8), es fácil hallar que la distribución de equilibrio viene determinada por la fórmula

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} + 1}$$

es decir, coincide con la distribución de Fermi, como debía ser.

Finalmente, en el caso de la estadística de Bose, en cada estado cuántico se puede encontrar un número cualquiera de partículas, de modo que el peso estadístico  $\Delta\Gamma_j$  es el número de todas las maneras de distribuir  $N_j$  partículas entre  $G_j$  estados.

Este número es igual a \*

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j+N_j-1)!}{(G_j-1)! N_j!}. \quad (54.4)$$

Tomando logaritmos en esta expresión y prescindiendo de la unidad frente a los números muy grandes  $G_j+N_j$  y  $G_j$ , obtenemos

$$S = \sum_j \{(G_j+N_j) \ln(G_j+N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j\}. \quad (54.5)$$

Introduciendo los números  $\bar{n}_j$ , escribiremos como sigue la entropía de un gas de Bose que no se encuentra en equilibrio:

$$S = \sum_j G_j [(1+\bar{n}_j) \ln(1+\bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j]. \quad (54.6)$$

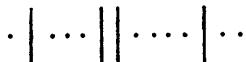
Es fácil comprobar que la condición de máximo impuesta a esta expresión conduce efectivamente a la distribución de Bose.

Naturalmente, ambas fórmulas, (54.2) y (54.5), para la entropía se reducen en el caso límite  $N_j \ll G_j$  a la fórmula de Boltzmann (40.3). En la expresión de Boltzmann (40.2) se transforman también los pesos estadísticos (54.1) y (54.4) de las estadísticas de Fermi y de Bose (para ello hay que hacer  $G_j! \cong (G_j - N_j)! G_j^{N_j} (G_j + N_j - 1)! \cong (G_j - 1)! G_j^{N_j}$ ). Sin embargo, no hay que perder de vista que en los pesos estadísticos este paso supone, como es fácil ver, que se prescinda en ellos de términos que son del orden de  $N_j^2/G_j$ , valores que, en general, no tienen por qué ser pequeños; con todo, al tomar logaritmos, estos términos contribuyen a la entropía con una corrección que es de un orden relativo pequeño, a saber,  $N_j/G_j$ .

Finalmente, escribiremos la fórmula para la entropía del gas de Bose en el importante caso límite en que el número de partículas en cada estado cuántico es grande (de modo que  $N_j \gg G_j$ ,  $\bar{n}_j \gg 1$ ). Como es sabido por mecánica cuántica, este caso corresponde al modelo clásico ondulatorio de un campo. El peso estadístico (54.4) toma la forma

---

\* Se trata simplemente del número de maneras como es posible distribuir, digamos,  $N_j$  bolas idénticas en  $G_j$  celdas. Representemos estas bolas como una sucesión de  $N_j$  puntos distribuidos en fila; numeremos las celdas y convengamos en representar los límites entre ellas por  $G_j - 1$  trazos verticales intercalados en la sucesión de puntos. Así, la figura



representa 10 bolas distribuidas en cinco celdas; 1 bola en la primera celda, 3 en la segunda, 0 en la tercera, 4 en la cuarta y 2 en la quinta. El número total de puestos (en los que se encuentran o puntos o trazos) en esta sucesión es  $G_j + N_j - 1$ . El número buscado de distribuciones de las bolas en celdas coincide con el número de maneras como es posible elegir  $G_j - 1$  puestos para los trazos, es decir, el número de combinaciones de  $N_j + G_j - 1$  elementos de orden  $G_j - 1$ , de donde se sigue el valor dado en el texto.

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j-1)!} \quad (54.7)$$

y la entropía

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j} \quad (54.8)$$

Utilizaremos esta fórmula más adelante, en el § 65.

### § 55. Gases de Fermi y de Bose de partículas elementales

Consideremos un gas constituido por partículas elementales o por partículas que, en las condiciones dadas, se pueden considerar como elementales. Conforme se indicó ya, no es necesario, en general, aplicar las distribuciones de Fermi o de Bose a los gases ordinarios atómicos o moleculares, ya que estos gases prácticamente siempre se pueden describir, con precisión suficiente, mediante la distribución de Boltzmann.

Todas las fórmulas que se deducen en este párrafo tienen una forma absolutamente análoga para ambas estadísticas, la de Fermi y la de Bose, distinguiéndose solamente por un signo. En lo que sigue el signo superior corresponde a la estadística de Fermi, y el inferior, a la estadística de Bose.

La energía de una partícula elemental se reduce a la energía cinética de su movimiento de translación, que es siempre cuasiclásico. Tenemos por ello:

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (55.1)$$

y en la función distribución pasaremos, como siempre, a la distribución en el espacio de las fases de una partícula. Al hacerlo, hay que tener en cuenta que, para un valor dado del impulso, el estado de la partícula viene determinado también por la orientación de su spin. Por consiguiente, el número de partículas en un elemento del espacio de las fases  $dp_x dp_y dp_z dV$  se obtiene multiplicando la distribución (52.2) o (53.2) por

$$g d\tau = g \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3},$$

donde  $g = 2S+1$ , y  $S$  es el spin de la partícula, es decir, dicho número es igual a

$$dN = \frac{g d\tau}{e^{(\epsilon-\mu)T} \pm 1}. \quad (55.2)$$

Integrando respecto del volumen (lo que se reduce a cambiar  $dV$  por el volumen total  $V$  del gas), obtenemos la distribución según las componentes  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  del impulso de las partículas, y pasando a coordenadas esféricas en el espacio de impulsos e integrando respecto de los ángulos, obtenemos la distribución según el valor absoluto del impulso:

$$dN_p = \frac{g V p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3 (e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1)}, \quad (55.3)$$

(donde  $\epsilon = p^2/2m$ ) o la distribución en energía:

$$dN_\epsilon = \frac{g V m^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}. \quad (55.4)$$

Estas fórmulas substituyen a la distribución clásica de Maxwell.

Integrando (55.4) respecto de  $\epsilon$ , obtendremos el número total de partículas en el gas:

$$N = \frac{g V m^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}.$$

Introduciendo una nueva variable de integración  $\epsilon/T = z$ , escribiremos esta igualdad en la forma

$$\frac{N}{V} = \frac{g (mT)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^{z - (\mu/T)} \pm 1} \quad (55.5)$$

Esta fórmula determina en forma implícita el potencial químico del gas,  $\mu$ , en función de la temperatura  $T$  y de la densidad  $N/V$ .

Efectuando el mismo paso de suma a integral en las fórmulas (52.4), (53.4), se obtiene la siguiente expresión para el potencial  $\Omega$ :

$$\Omega = \mp \frac{V g T m^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \ln(1 \pm e^{(\mu-\epsilon)/T}) d\epsilon.$$

Integrando por partes, encontramos:

$$\Omega = -\frac{2 g V m^{3/2}}{3 \cdot 2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}. \quad (55.6)$$

Esta expresión coincide exactamente, salvo al factor  $-2/3$ , con la energía total del gas, que es igual a

$$E = \int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}. \quad (55.7)$$

Teniendo también en cuenta que  $\Omega = -PV$ , se obtiene de esta manera la siguiente relación:

$$PV = \frac{2}{3}E. \quad (55.8)$$

Dado que esta igualdad es exacta, debe cumplirse también en el caso límite de un gas de Boltzmann; en efecto, substituyendo el valor  $E = 3/2NT$ , que corresponde a este gas, se obtiene la ecuación de Clapeyron.

De la fórmula (55.6), una vez efectuada la sustitución  $\epsilon/T = z$ , se deduce que

$$\Omega = -PV = VT^{5/2}f(\mu/T), \quad (55.9)$$

donde  $f$  es función de un solo argumento, es decir,  $\Omega/V$  es función homogénea de  $\mu$  y de  $T$  de grado  $5/2$ \*. Por consiguiente,

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad \text{y} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

son funciones homogéneas de  $\mu$  y  $T$  de grado  $3/2$  y la razón  $S/N$  es función homogénea de grado cero, es decir,  $S/N = \phi(\mu/T)$ . Vemos así que en un proceso adiabático ( $S = \text{const}$ ) se mantiene constante la razón  $\mu/T$ , y dado que  $N/VT^{3/2}$  es también función tan sólo de  $\mu/T$ , se tiene asimismo

$$VT^{3/2} = \text{const.} \quad (55.10)$$

De (55.9) se sigue entonces que

$$PV^{5/3} = \text{const}, \quad (55.11)$$

y que también  $T^{5/3}/P = \text{const}$ . Estas igualdades coinciden con la ecuación adia-

\* Si, de acuerdo con la expresión (55.9), se calcula la energía en la forma

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \Omega$$

obtenemos de nuevo la relación (55.8).

bática de Poisson (43.9) para un gas monoatómico ordinario. Hay que subrayar, sin embargo, que los exponentes en las fórmulas (55.10-11) no están ligados ahora con la capacidad calorífica (dado que no valen ya las relaciones  $c_p/c_v = 5/3$  y  $c_p - c_v = 1$ )

La fórmula (55.6), escrita ahora en la forma

$$P = \frac{g\sqrt{2}m^{3/2}T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1}, \quad (55.12)$$

junto con la fórmula (55.5) determinan paramétricamente (el parámetro es  $\mu$ ) la ecuación de estado del gas, es decir, la relación entre  $P$ ,  $V$  y  $T$ . En el caso límite de un gas de Boltzmann (al que corresponde  $e^{\mu/T} \ll 1$ ) se sigue de estas fórmulas, como debía ser, la ecuación de Clapeyron. Demostrémoslo calculando a la vez el primer término correctivo del desarrollo de la ecuación de estado.

Para  $e^{\mu/T} \ll 1$  desarrollaremos el integrando de (55.12) en serie de potencias de  $e^{(\mu/T)-z}$  con lo que se obtendrá, conservando los dos primeros términos del desarrollo:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1} &\cong \int_0^\infty z^{3/2} e^{(\mu/T)-z} (1 \mp e^{(\mu/T)-z}) dz \\ &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\mu/T} \left( 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T} \right). \end{aligned}$$

Substituyendo este resultado en (55.12), se tiene:

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{\mu/T} \left( 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T} \right).$$

Si se conserva solamente el primer término del desarrollo, obtendremos exactamente el valor del potencial químico que en la estadística de Boltzmann corresponde a un gas monoatómico [fórmula (45.5), en la que  $g = 1$ ]. En cambio, el término siguiente da la corrección buscada, de modo que se puede escribir:

$$\Omega = \Omega_{\text{Boltz}} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{2\mu/T}. \quad (55.13)$$

Pero las pequeñas correcciones a todos los potenciales termodinámicos (expresadas en función de las correspondientes variables [véase (24.16)], son iguales. Por ello, expresando la corrección a  $\Omega$  en función de  $T$  y  $V$  (lo que es posible hacer, con la misma precisión, acudiendo a las expresiones de Boltzmann), obtenemos directa-

mente la corrección a la energía libre:

$$F = F_{\text{Boltz}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V T^{1/2} m^{3/2}}. \quad (55.14)$$

Finalmente, derivando respecto del volumen, resulta la ecuación de estado buscada

$$PV = NT \left[ 1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N \hbar^3}{V(mT)^{3/2}} \right]. \quad (55.15)$$

La condición de que, en esta fórmula, el término correctivo sea pequeño coincide, naturalmente, con la condición (45.6) de aplicabilidad de la estadística de Boltzmann. Vemos así que las desviaciones de las propiedades de un gas perfecto con relación a sus propiedades clásicas, desviaciones que aparecen al disminuir la temperatura manteniendo constante la densidad (o, como se suele decir, al iniciarse su *degeneración*), conducen en la estadística de Fermi a un aumento de la presión respecto de su valor en el caso de un gas ordinario; cabe decir que los efectos cuánticos de intercambio llevan en este caso a la aparición de una cierta « repulsión » efectiva adicional entre las partículas.

En la estadística de Bose, en cambio, el valor de la presión del gas se desvía en sentido contrario — en el sentido de disminuir su valor comparado con el valor clásico; podemos decir que aparece aquí una cierta « atracción » efectiva entre las partículas.

## § 56. El gas electrónico degenerado

El estudio de las propiedades de un gas de Fermi a temperaturas suficientemente bajas posee un importante interés fundamental. Como veremos en lo que sigue, las temperaturas de que se trata en este caso pueden ser prácticamente muy elevadas consideradas desde otros puntos de vista.

Vamos a hablar aquí de un gas electrónico, pensando en las aplicaciones más importantes de la estadística de Fermi. Para los electrones es  $g = 2$ ; sin embargo, no se substituirá este valor en las fórmulas a fin de que las que se obtendrán puedan ser directamente aplicables a cualquier otro caso.

Comencemos por el estudio de un gas electrónico a la temperatura del cero absoluto (gas de Fermi *totalmente degenerado*). En un gas en estas condiciones, los electrones se distribuirán entre los diferentes estados cuánticos de tal manera que la energía total del gas tenga el menor valor posible. Dado que en cada estado cuántico no pueden encontrarse más de un electrón, los electrones ocuparán todos los estados con energías desde la mínima (igual a cero) hasta una cierta energía máxima cuyo valor viene determinado por el número de electrones en el gas.

El número de estados cuánticos del movimiento de translación de una partícula

con valor absoluto del impulso comprendido en el intervalo entre  $p$  y  $p + dp$  es igual a

$$\frac{4\pi p^2 dp \cdot V}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Multiplicando esta expresión por  $g$ , obtendremos el número total de estados cuánticos con los valores considerados del impulso

$$\frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3}. \quad (56.1)$$

El número de electrones que ocupan todos los estados con impulsos comprendidos entre cero y un cierto valor  $p_0$  es, por consiguiente, igual a

$$N = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{gVp_0^3}{6\pi^2\hbar^3}$$

de donde, para el impulso límite  $p_0$ :

$$p_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar, \quad (56.2)$$

y para la energía límite:

$$\epsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (56.3)$$

Esta energía tiene una significación termodinámica simple. De acuerdo con lo antes dicho, la función distribución de Fermi en estados cuánticos

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T}+1} \quad (56.4)$$

tiende, en el límite  $T \rightarrow 0$ , a la unidad para valores cualesquiera  $\epsilon < \mu$ , y a cero para  $\epsilon > \mu$  (en la fig. 5 esta función se representa por la línea de trazo continuo).

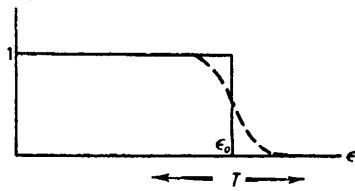


FIG. 5

Es claro, por consiguiente, que el potencial químico del gas a la temperatura del cero absoluto coincide con la energía límite de los electrones:

$$\mu = \epsilon_0. \quad (56.5)$$

La energía total del gas se obtiene multiplicando el número de estados (56.1) por  $p^2/2m$  e integrando respecto de todos los impulsos:

$$E = \frac{gV}{4m\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{gVp_0^5}{20m\pi^2\hbar^3}$$

o bien, substituyendo (56.2):

$$E = \frac{3}{10} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} N. \quad (56.6)$$

De acuerdo con la relación general (55.8) se encuentra, finalmente, la ecuación de estado del gas:

$$P = \frac{1}{5} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (56.7)$$

De esta manera, la presión de un gas de Fermi a la temperatura del cero absoluto es proporcional a la potencia 5/3 de su densidad.

Las fórmulas obtenidas (56.6-7) son también aplicables, aproximadamente, a temperaturas suficientemente próximas al cero absoluto (para una densidad dada del gas). La condición de aplicabilidad de las mismas (condición de « fuerte degeneración » del gas) exige, evidentemente, que  $T$  sea pequeño comparada con la energía límite  $\epsilon_0$ :

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (56.8)$$

Esta condición, como era de esperar, es la opuesta a la condición (45.6) de aplicabilidad de la estadística de Boltzmann. La temperatura determinada por la relación  $T_0 \cong \epsilon_0$  se llama *temperatura de degeneración*.

Un gas electrónico degenerado posee una propiedad singular — es tanto más « perfecto » cuanto mayor es su densidad. Es fácil verificar esto de la siguiente manera.

Consideremos un gas constituido por electrones y por el correspondiente conjunto de núcleos positivamente cargados que compensan la carga de los primeros (un gas formado solamente por electrones sería, evidente, por completo inestable;

no hemos hablado antes de los núcleos porque, como consecuencia de la hipótesis de que el gas es perfecto, la presencia de los núcleos no se manifiesta en las magnitudes termodinámicas del gas electrónico). La energía de interacción coulombiana de los electrones con los núcleos (referida a un electrón) es del orden de magnitud de  $Ze^2/a$ , donde  $Ze$  es la carga del núcleo y  $a \sim (ZV/N)^{1/3}$  es la distancia media entre electrones y núcleos. La condición de que el gas sea perfecto exige que esta energía sea pequeña comparada con la energía cinética media de los electrones, energía que coincide en orden de magnitud con la energía límite  $\epsilon_0$ . La desigualdad

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \epsilon_0,$$

después de substituir en ella  $a \sim (ZV/N)^{1/3}$  y la expresión (56.3) para  $\epsilon_0$  da la condición

$$\frac{N}{V} \gg \left( \frac{e^2 m}{\hbar^2} \right)^3 Z^2. \quad (56.9)$$

Vemos así que esta condición se cumple tanto mejor cuanto mayor es la densidad  $N/V$  del gas \*.

#### PROBLEMA

Determinar el número de colisiones con una pared en un gas electrónico a la temperatura del cero absoluto (hágase  $g = 2$ ).

*Solución.* El número de electrones (por unidad de volumen) con impulsos en el intervalo  $dp$  dirigidos de modo que forman con la normal a la pared ángulos comprendidos en el intervalo  $d\theta$  es

$$\frac{2 \cdot 2\pi \sin \theta d\theta p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

El número de colisiones buscado  $v$  (referido a 1 cm<sup>2</sup> de pared) se obtiene multiplicando por  $v \cos \theta (v = p/m)$  e integrando respecto de  $\theta$  entre los límites 0 y  $\pi/2$  y respecto de  $p$  de 0 a  $p_0$ . Obtenemos en definitiva:

$$v = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{4/3}.$$

#### § 57. Capacidad calorífica de un gas electrónico degenerado

A temperaturas bajas comparadas con la temperatura de degeneración  $T_0$ , la función distribución (56.4) tiene la forma representada en la fig. 5 por la línea de puntos: difiere apreciablemente de la unidad o de cero tan solo en un estrecho intervalo de valores de la energía  $\epsilon$  próximos a la energía límite  $\epsilon_0$ . La anchura de ésta llamada *zona fronteriza* de la distribución de Fermi es del orden de magnitud de  $T$ .

\* La temperatura de degeneración, que corresponde a una densidad del gas electrónico igual a  $(e^2 m / \hbar^2)^3 Z^2$ , vale  $40 Z^{4/3}$  eV  $\cong 0.5 \cdot 10^6 Z^{4/3}$  grados.

Las expresiones (56.6-7) son los primeros términos del desarrollo de las correspondientes magnitudes en potencias de la razón  $T/T_0$ , que es pequeña. Determinemos los términos siguientes de este desarrollo.

En la fórmula (55.6) figura una integral de la forma

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1}$$

donde  $f(\epsilon)$  es una cierta función (tal que la integral converge); en (55.6) es  $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$ . Transformemos esta integral haciendo la sustitución  $\epsilon - \mu = Tz$ :

$$I = \int_{-\mu/T}^{\infty} \frac{f(\mu+Tz)}{e^z + 1} T dz = T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz) dz}{e^{-z} + 1} + T \int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz) dz}{e^z + 1}.$$

En la primera integral hagamos

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1}$$

con lo que se encuentra

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon - T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz) dz}{e^z + 1} + T \int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz) dz}{e^z + 1}.$$

En la segunda integral substituyamos el límite superior por infinito, teniendo en cuenta que  $\mu/T \gg 1$  y que la integral es rápidamente convergente \*. De esta manera obtendremos

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + T \int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz) - f(\mu-Tz)}{e^z + 1} dz.$$

Desarrollemos ahora el numerador del integrando de la segunda integral en serie de Taylor respecto de  $z$  e integremos término a término:

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + 2T^2 f'(\mu) \int_0^\infty \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3} T^4 f'''(\mu) \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots$$

\* Esta sustitución equivale a despreciar términos que son exponencialmente pequeños. No hay que perder de vista que el desarrollo (57.1) que se obtiene a continuación constituye una serie asintótica (no una serie convergente).

Substituyendo las integrales por sus valores \*, tenemos finalmente:

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} T^4 f'''(\mu) + \dots \quad (57.1)$$

\* Las integrales de este tipo se calculan de la siguiente manera:

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = \int_0^\infty z^{x-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n e^{-nz} dz = \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} (-)^{n+1} \frac{1}{n^x} = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$$

o bien

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 0), \quad (1)$$

donde  $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$  es la llamada función  $\zeta$  de Riemann.

Para  $x = 1$  la expresión (1) resulta indeterminada; el valor de la integral es

$$\int_0^\infty \frac{dz}{e^z + 1} = \ln 2. \quad (2)$$

Para  $x$  entero y par ( $x = 2n$ ) la función  $\zeta$  se expresa mediante los llamados números de Bernoulli  $B_n$  y se obtiene

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1} dz}{e^z + 1} = \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} \pi^{2n} B_n \quad (3)$$

De manera análoga se calculan las siguientes integrales:

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z - 1} = \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 1). \quad (4)$$

Para  $x$  entero y par,  $x = 2n$ , tenemos:

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1} dz}{e^z - 1} = \frac{(2n)^{2n} B_n}{4n}. \quad (5)$$

Como referencia, he aquí los primeros números de Bernoulli y algunos valores de la función  $\zeta$ :

$$B_1 = \frac{1}{2}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2,612, \quad \zeta(5/2) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(5) = 1,037;$$

$$\Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma(5/2) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

El tercer término del desarrollo lo damos exclusivamente a título de referencia; aquí no lo necesitamos.

Haciendo en la fórmula (57.1)  $f = \varepsilon^{3/2}$  y substituyendo en (55.6), obtenemos el término siguiente que buscábamos del desarrollo del potencial  $\Omega$  a bajas temperaturas:

$$\Omega = \Omega_0 - V T^2 \frac{g\sqrt{2\mu} m^{3/2}}{12\hbar^3}. \quad (57.2)$$

Hemos representado por  $\Omega_0$  el valor  $\Omega$  a la temperatura del cero absoluto.

Considerando el segundo término como una pequeña contribución a  $\Omega_0$  y expresando en él  $\mu$  en función de  $T$  y  $V$  mediante la «aproximación de orden cero» (56.5), podemos escribir directamente la expresión para la energía libre [de acuerdo con (24.16)]:

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left( \frac{V}{N} \right)^{2/3}, \quad (57.3)$$

donde hemos introducido para abreviar la notación

$$\beta = \left( \frac{g\pi}{6} \right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}. \quad (57.4)$$

De aquí se sigue la entropía del gas:

$$S = \beta NT \left( \frac{V}{N} \right)^{2/3}, \quad (57.5)$$

su capacidad calorífica \*

$$C = \beta NT \left( \frac{V}{N} \right)^{2/3} \quad (57.6)$$

y la energía

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left( \frac{V}{N} \right)^{2/3} = E_0 \left[ 1 + 0,0713 g^{4/3} \left( \frac{mT}{\hbar^2} \right)^2 \left( \frac{V}{N} \right)^{4/3} \right]. \quad (57.7)$$

\* No hemos escrito los subíndices  $v$  ó  $p$  en la capacidad calorífica dado que, en esta aproximación,  $C_v$  y  $C_p$  coinciden.

En efecto, vimos en el § 23 que si  $S$  tiende a cero como  $T^n$  para  $T \rightarrow 0$ , la diferencia  $C_p - C_v$  tiende entonces a cero como  $T^{2n+1}$ ; en el presente caso se tiene, por consiguiente,

$$C_p - C_v \sim T^3$$

Así, pues, la capacidad calorífica de un gas de Fermi degenerado a bajas temperaturas es proporcional a la primera potencia de  $T$ .

### § 58. Gas electrónico degenerado relativista

A medida que se comprime el gas, la energía media de los electrones aumenta (crece  $\epsilon_0$ ); cuando llega a ser comparable con  $mc^2$ , los efectos relativistas cobran ya importancia. Consideraremos aquí con detalle un gas electrónico ultrarrelativista completamente degenerado cuyas partículas poseen una energía que es grande comparada con  $mc^2$ . Como es sabido, en este caso la energía de una partícula está ligada con su impulso por la relación

$$\epsilon = cp \quad (58.1)$$

Para el número de estados cuánticos, y, por consiguiente, también para el impulso límite  $p_0$ , tenemos las fórmulas anteriores (56.1) y (56.2). En cambio, la energía límite (es decir, el potencial químico del gas) es ahora igual a

$$\epsilon_0 = cp_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \quad (58.2)$$

La energía total del gas es

$$E = \frac{gcV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^3 dp = \frac{gc p_0^4}{8\pi^2\hbar^3} V$$

o bien

$$E = \frac{3}{4} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c N \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \quad (58.3)$$

La presión del gas se puede obtener derivando la energía respecto del volumen (a entropía constante, igual a cero). Esto da:

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{1}{4} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}. \quad (58.4)$$

La presión del gas electrónico ultrarrelativista resulta proporcional a la potencia 4/3 de su densidad.

Es necesario señalar que la relación

$$PV = \frac{E}{3} \quad (58.5)$$

vale para un gas ultrarrelativista, en realidad, no solamente en el cero absoluto, sino también a todas las temperaturas. Es fácil comprobarlo de la misma manera exactamente como se dedujo la relación (55.8), con tal de utilizar para la energía  $\epsilon$  la expresión  $\epsilon = cp$  en vez de la  $\epsilon = p^2/2m$ . En efecto, cuando  $\epsilon = cp$ , de (52.4) se deduce para  $\Omega$  la expresión

$$\Omega = -\frac{gTV}{2\pi^2c^3\hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^2 \ln(1+e^{(\mu-\epsilon)/T}) d\epsilon,$$

de donde, integrando por partes:

$$\Omega = -\frac{1}{3} \frac{gV}{2\pi^2c^3\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1} = -\frac{E}{3}. \quad (58.6)$$

Así, pues, para el gas de Fermi ultrarrelativista la presión alcanza el valor límite que puede tener en general (para un valor  $E$  dado) la presión de un cuerpo macroscópico cualquiera (véase § 27).

Introduciendo la variable de integración  $\epsilon/T = z$ , escribiremos:

$$\Omega = -\frac{gVT^4}{6\pi^2c^3\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^{z-(\mu/T)} + 1}.$$

De aquí se sigue que

$$\Omega = VT^4 f(\mu/T). \quad (58.7)$$

Siguiendo el mismo método que se aplicó en el § 55, se deduce de aquí que en un proceso adiabático el volumen, la presión y la temperatura de un gas de Fermi ultrarrelativista están ligados entre sí por las relaciones

$$PV^{4/3} = \text{const}, \quad VT^3 = \text{const}, \quad T^4/P = \text{const}. \quad (58.8)$$

Estas coinciden con la ecuación ordinaria de la adiabática de Poisson con  $\gamma = 4/3$ ; sin embargo, hay que subrayar que  $\gamma$  nada tiene que ver aquí con la razón de las capacidades caloríficas del gas.

#### PROBLEMAS

- Determinar el número de colisiones con la pared en un gas ultrarrelativista de electrones completamente degenerado \*.

\* En todos estos problemas suponemos  $g = 2$ .

*Solución.* El cálculo se efectúa de la misma manera como en el problema del § 56, si bien hay que tener en cuenta que la velocidad de los electrones es  $v \leq c$ . Como resultado se obtiene:

$$v = \frac{c N}{4 V}.$$

2. Determinar la capacidad calorífica de un gas electrónico ultrarrelativista degenerado.

*Solución.* Aplicando la fórmula (57.1) a la integral de (58.6), se encuentra:

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu T)^2}{6(c\hbar)^3} V.$$

De aquí se sigue para la entropía

$$S = \frac{\mu^2}{3(c\hbar)^3} VT = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} T \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3},$$

y para la capacidad calorífica

$$C = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} T.$$

3. Determinar la ecuación de estado de un gas electrónico relativista completamente degenerado (la energía del electrón está ligada con su impulso por la relación  $\epsilon^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$ ).

*Solución.* Para el número de estados y para el impulso límite  $p_0$  tenemos las fórmulas precedentes (56.1) y (56.2), y la energía total es igual a

$$E = \frac{Vc}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_0} p^2 \sqrt{(m^2 c^2 + p^2)} \cdot dp$$

de donde

$$E = \frac{cV}{8\pi^2 \hbar^3} \left\{ p_0 (2p_0^2 + m^2 c^2) \sqrt{(p_0^2 + m^2 c^2)} - (mc)^4 \operatorname{arsenh} \frac{p_0}{mc} \right\}.$$

Para la presión  $P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S=0}$  tenemos:

$$P = \frac{c}{8\pi^2 \hbar^3} \left\{ p_0 (\frac{2}{3} p_0^2 - m^2 c^2) \sqrt{(p_0^2 + m^2 c^2)} + (mc)^4 \operatorname{arsenh} \frac{p_0}{mc} \right\}.$$

Conviene representar en forma paramétrica las fórmulas obtenidas, introduciendo como pará-

metro la magnitud

$$\xi = 4 \operatorname{arsenh} \frac{p_0}{mc}.$$

Obtendremos entonces:

$$\begin{aligned}\frac{N}{V} &= \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{3\pi^2} \operatorname{senh}^3 \frac{\xi}{4}, \\ P &= \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3} \left( \frac{1}{3} \operatorname{senh} \xi - \frac{8}{3} \operatorname{senh} \frac{\xi}{2} + \xi \right), \\ \frac{E}{V} &= \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3} (\operatorname{senh} \xi - \xi).\end{aligned}$$

### § 59. Gas de Bose degenerado

A bajas temperaturas las propiedades de un gas de Bose no tienen nada en común con las propiedades de un gas de Fermi. Esto se puede ya prever por el mero hecho de que para un gas de Bose el estado de energía mínima, en el que se encuentra el gas para  $T = 0$ , debe ser el estado en el que  $E = 0$  (todas las partículas se encuentran en el estado con  $\varepsilon = 0$ ), mientras que un gas de Fermi posee una energía no nula en el cero absoluto.

Si para una densidad dada del gas,  $N/V$ , se disminuye su temperatura, el potencial químico  $\mu$ , determinado por la ecuación (55.5) (con el signo inferior), aumentará, es decir, dado que es negativo, disminuirá el valor absoluto. El valor  $\mu = 0$  lo alcanza a una temperatura definida por la igualdad

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^4 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1}. \quad (59.1)$$

La integral que aquí aparece se expresa mediante la función  $\zeta$  (véase la nota en la página 188); designando por  $T_0$  la temperatura buscada, se tiene:

$$T_0 = \frac{3.31}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (59.2)$$

Para  $T < T_0$  la ecuación (55.5) carece de soluciones negativas, mientras que en la estadística de Bose el potencial químico debe ser negativo para todas las temperaturas.

Esta contradicción aparente está ligada con el hecho de que, en las condiciones dadas, no es lícito el paso de la suma [en la fórmula (53.3)] a la integración [en la fórmula (55.5)]. En efecto, en este paso, el primer término de la suma (con  $\epsilon_k = 0$ ) queda multiplicado por  $\sqrt{\epsilon} = 0$ , es decir, desaparece de ella. En cambio, al disminuir la temperatura, las partículas deben ir acumulándose precisamente en este estado, que es el que posee la energía mínima, hasta que todas se encuentran finalmente en él para  $T = 0$ . Esta circunstancia se manifiesta matemáticamente en que al pasar al límite  $\mu \rightarrow 0$  en la suma (53.3), la suma de todos los términos de la serie salvo el primero tiende a un límite finito [determinado por la integral (55.5)], y el primer término (con  $\epsilon_k = 0$ ) tiende a infinito. Por consiguiente, haciendo que  $\mu$  tienda, no a cero, sino a un valor finito pequeño, es posible atribuir al primer término de la suma el valor finito exigido.

Por lo tanto, para  $T < T_0$  la situación será, en realidad, la siguiente. Las partículas con energías  $\epsilon > 0$  se distribuyen de acuerdo con la fórmula (55.4) con  $\mu = 0$ :

$$dN_\epsilon = \frac{gm^{3/2}V}{2^4\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\epsilon/T}-1}. \quad (59.3)$$

El número total de partículas con energías  $\epsilon > 0$  será, por consiguiente,

$$N_{\epsilon>0} = \int dN_\epsilon = \frac{gV(mT)^{3/2}}{2^4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z-1} = N \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

Las restantes partículas

$$N_{\epsilon=0} = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \quad (59.4)$$

se encuentran en el estado más bajo posible, es decir, tienen una energía  $\epsilon = 0$  \*. La energía del gas para  $T < T_0$  viene determinada, claro está, únicamente por aquellas partículas para las que es  $\epsilon > 0$ ; haciendo en (55.7)  $\mu = 0$ , tenemos:

$$E = \frac{gV(mT)^{3/2}T}{2^4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^z-1}.$$

\* El fenómeno de la acumulación de partículas en un estado con  $\epsilon = 0$  se suele llamar *condensación de Bose-Einstein*. Hay que subrayar que puede hablarse en este caso quizás de una *condensación en el espacio de los impulsos*; condensación real del gas, no se produce ninguna, por supuesto.

Esta integral se reduce a  $\zeta(5/2)$  (véase la nota de la pág. 188) y se obtiene:

$$E = 0.770NT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0.128 \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3} V. \quad (59.5)$$

De aquí se sigue para la capacidad calorífica

$$C_v = 5E/2T, \quad (59.6)$$

es decir, ésta resulta proporcional a  $T^{3/2}$ . Integrando la capacidad calorífica, se encuentra para la entropía:

$$S = \frac{5E}{3T}, \quad (59.7)$$

y para la energía libre  $F = E - TS$ :

$$F = -\frac{2}{3}E. \quad (59.8)$$

Este último resultado es del todo natural, ya que para  $\mu = 0$  es

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

Para la presión  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  tenemos:

$$P = 0.0851g \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3}. \quad (59.9)$$

Vemos así que para  $T < T_0$  la presión es proporcional a  $T^{5/2}$  y no depende en absoluto del volumen. Esta circunstancia es una consecuencia natural del hecho de que las partículas que se encuentran en un estado con  $\epsilon = 0$  carecen de impulso y, por consiguiente, no contribuyen a la presión.

En el propio punto  $T = T_0$ , todas las magnitudes termodinámicas calculadas son continuas. Sin embargo, se puede demostrar que la derivada de la capacidad calorífica respecto de la temperatura experimenta un salto en este punto (véase el problema de este párrafo). La curva de la capacidad calorífica en función de la temperatura presenta un punto anguloso en  $T = T_0$  a la vez que es máxima en él (e igual a  $1.28 \cdot \frac{3}{2}N$ ).

## PROBLEMA

Determinar el salto de la derivada  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$  en el punto  $T = T_0$ .

*Solución.* Para resolver el problema hay que determinar la energía del gas para valores positivos y pequeños de  $T - T_0$ . Escribamos la igualdad (55.5) en la forma idéntica

$$N = N_0(T) + \frac{gVm^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T}-1} - \frac{1}{e^{\epsilon/T}-1} \right] \sqrt{\epsilon} d\epsilon,$$

donde la función  $N_0(T)$  está definida por la igualdad (59.1). Desarrollemos el integrando teniendo en cuenta que  $\mu$  es pequeño cerca del punto  $T = T_0$  y que, por consiguiente, en la integral importa principalmente el intervalo en que  $\epsilon$  es pequeño. Se encuentra así que la integral que aquí aparece es igual a

$$T\mu \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon}(\epsilon+|\mu|)} = -\pi T \sqrt{\mu}$$

Substituyendo este valor y expresando luego  $\mu$  en función de  $N - N_0$ , se obtendrá:

$$-\mu = \frac{2\pi^2\hbar^6}{g^2m^3} \left( \frac{N_0-N}{TV} \right)^2.$$

Con igual precisión, escribimos ahora:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N \cong \frac{3}{2} N_0,$$

de donde

$$E = E_0 + \frac{3}{2} N_0 \mu = E_0 - \frac{3\pi^2\hbar^6}{g^2m^3} N_0 \left( \frac{N_0-N}{TV} \right)^2,$$

igualdad en la que  $E_0 = E_0(T)$  representa la energía para  $\mu = 0$ , es decir, la función (59.5). La derivada segunda del segundo término respecto de la temperatura dará, evidentemente, el salto de la capacidad calorífica que se trata de determinar. Efectuando el cálculo, se encuentra:

$$\Delta \left( \frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V = -\frac{6\pi^2\hbar^6}{g^2m^3V^2} \left[ N_0 \left( \frac{1}{T} \frac{\partial N_0}{\partial T} \right)^2 \right]_{T=T_0} = -3.66 \frac{N}{T_0}.$$

El valor de la derivada  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$  para  $T = T_0 - 0$  es, según (59.5),  $+2.89 N/T_0$ , y para  $T = T_0 + 0$  es igual, por consiguiente, a  $-0.77 N/T_0$ .

### § 60. La radiación negra

El objeto de la aplicación más importante de la estadística de Bose es la radiación electromagnética que se encuentra en equilibrio térmico, es decir, la llamada *radiación negra*.

La radiación negra se puede considerar como un « gas » constituido por fotones. El carácter lineal de las ecuaciones de la electrodinámica refleja el hecho de que los fotones no interactúan entre sí (principio de superposición del campo electromagnético), de modo que « el gas fotónico » es un gas perfecto. Dado que, como es sabido, el momento cinético de los fotones es entero, este gas obedece a la estadística de Bose.

Si la radiación se encuentra, no en el vacío, sino en un medio material, la condición para que el gas fotónico sea perfecto exige también que sea pequeña la interacción de la radiación con la materia. Esta condición se cumple en los gases (en todo el espectro de la radiación, excluidas solamente las frecuencias próximas a las rayas de absorción del medio); en cambio, para grandes densidades de la materia sólo puede quedar satisfecha para muy altas temperaturas.

No hay que perder de vista que la presencia de materia, aunque sea en pequeña cantidad, es necesaria de una manera general para que sea posible el establecimiento del equilibrio térmico en la radiación, dado que la interacción entre los fotones se puede considerar como totalmente nula \*. El mecanismo que garantiza el establecimiento del equilibrio consiste entonces en la absorción y emisión de fotones por la materia. Esta circunstancia conduce a una característica específica fundamental del gas fotónico: el número de partículas en él,  $N$ , es una cantidad variable, y no una constante dada como ocurre en un gas ordinario. Por ello, el propio valor de  $N$  debe determinarse a partir de las condiciones de equilibrio térmico. Una vez se ha impuesto la condición de que la energía libre del gas sea mínima (para valores dados de  $T$  y  $V$ ), obtenemos como una de las condiciones necesarias la relación  $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ .

Pero dado que  $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$ , se encuentra así que

$$\mu = 0, \quad (60.1)$$

es decir, el potencial químico del gas fotónico es igual a cero.

La distribución de los fotones entre los diferentes estados cuánticos con energías  $\epsilon_k = \hbar\omega_k$ , donde  $\omega_k$  son las frecuencias propias de la radiación en el volumen dado  $V$ , se determina, por consiguiente, mediante la fórmula (53.2) con  $\mu = 0$ :

$$\tilde{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T} - 1}. \quad (60.2)$$

Esta es la llamada *distribución de Planck*.

\* Prescindiendo de la interacción del todo despreciable ligada con la posibilidad de formación de pares virtuales electrón-positrón.

Suponiendo el volumen suficientemente grande, podemos pasar, siguiendo el método ordinario \*, de la distribución discreta a la distribución continua de las frecuencias propias de la radiación. El número de oscilaciones propias con componentes del vector de onda  $\mathbf{f}$  comprendidas en los intervalos  $df_x, df_y, df_z$  es igual, como es sabido a

$$\frac{V}{(2\pi)^3} df_x df_y df_z,$$

y el número de oscilaciones con valor absoluto del vector de onda en el intervalo  $df$  es, según esto,

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi f^2 df.$$

Introduciendo la frecuencia  $\omega = cf$  y multiplicando por 2 (las dos direcciones independientes de polarización de las vibraciones), obtenemos el número de estados cuánticos de fotón con frecuencias en el intervalo entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ :

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (60.3)$$

Multiplicando la distribución (60.2) por este número, se encuentra el número de fotones en el intervalo de frecuencias dado:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (60.4)$$

y multiplicando luego por  $\hbar\omega$ , obtenemos la energía de la radiación comprendida en esta porción del espectro:

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (60.5)$$

Esta fórmula para la distribución espectral de la energía de la radiación negra se llama *fórmula de Planck* (1900). Si la expresamos en longitudes de onda  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , toma la forma

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c \hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/T\lambda} - 1}. \quad (60.6)$$

---

\* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 52.

Para pequeñas frecuencias ( $\hbar\omega \ll T$ ) la fórmula (60.5) da:

$$dE_\omega = V \frac{T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (60.7)$$

Ésta es la llamada *fórmula de Rayleigh-Jeans*. Obsérvese que no contiene la constante cuántica  $\hbar$  y que puede obtenerse multiplicando por  $T$  el «número de vibraciones propias» (60.3); en este sentido, esta fórmula corresponde a la estadística clásica, en la que a cada «grado de libertad vibratorio» debe corresponder la energía  $T$  (ley de equipartición, § 44).

En el caso límite opuesto de altas frecuencias ( $\hbar\omega \gg T$ ), la fórmula (60.5) da:

$$dE_\omega = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/T} d\omega. \quad (60.8)$$

Ésta es la llamada *fórmula de Wien*.

En la fig. 6 se representa gráficamente la función  $\frac{x^3}{e^x - 1}$ , que corresponde a la distribución (60.5).

La «densidad» de distribución espectral de la energía de la radiación negra respecto de la frecuencia,  $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ , presenta un máximo para la frecuencia  $\omega = \omega_m$  determinada por la igualdad

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2,822. \quad (60.9)$$

De esta manera, al aumentar la temperatura, la posición del máximo de la distribución se desplaza en el sentido de las grandes frecuencias proporcionalmente a  $T$  (*ley de desplazamiento*) \*.

\* La «densidad» de la distribución en longitudes de onda,  $dE/\lambda d\lambda$ , presenta también un máximo, pero para otro valor de la correspondiente razón:

$$\frac{2\pi\hbar c}{T\lambda_m} = 4,965.$$

Así, pues, el punto ( $\lambda_m$ ) en que se presenta el máximo de la distribución en longitudes de onda se desplaza de manera inversamente proporcional a la temperatura.

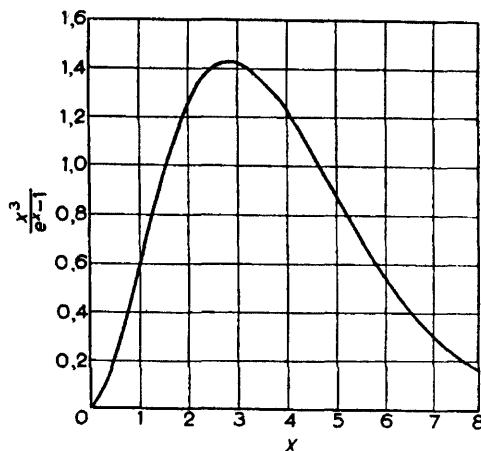


FIG. 6

Calculemos las magnitudes termodinámicas de la radiación negra. Para  $\mu = 0$  la energía libre  $F$  coincide con  $\Omega$  (ya que  $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$ ). De acuerdo con la fórmula (53.4), en la que hacemos  $\mu = 0$  y pasamos como siempre [mediante (60.3)] de la suma a la integral, obtenemos:

$$F = T \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega \quad (60.10)$$

Introduciendo la variable de integración  $x = \hbar\omega/T$  e integrando por partes, se obtendrá:

$$F = -V \frac{T^4}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

La integral que aquí aparece es igual a  $\pi^4/15$  (véase la nota de la pág. 188). De esta manera,

$$F = -V \frac{\pi^2 T^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4 \quad (60.11)$$

Si  $T$  se mide en grados, el coeficiente  $\sigma$  (que se llama *constante de Stefan-Boltzmann*) es igual a

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-5} \text{ g/s grado}^4 \quad (60.12)$$

La entropía vale

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} V T^3, \quad (60.13)$$

Es proporcional al cubo de la temperatura. La energía total de la radiación  $E = F + TS$  es igual a

$$E = \frac{4\sigma}{c} V T^4 = -3F. \quad (60.14)$$

Esta expresión se hubiera podido obtener, claro está, directamente, integrando la distribución (60.5). Así, pues, la energía total de la radiación negra es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura (*ley de Boltzmann*).

Para la capacidad calorífica de la radiación  $C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$  tenemos:

$$C_v = \frac{16\sigma}{c} T^3 V, \quad (60.15)$$

Finalmente, la presión es

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4; \quad (60.16)$$

$$PV = \frac{E}{3}. \quad (60.17)$$

Como debe ser, para un gas de fotones se obtiene la misma expresión límite de la presión que para un gas electrónico ultrarrelativista (§ 58); la relación (60.17) es consecuencia directa de la dependencia lineal ( $\epsilon = cp$ ) entre la energía y el impulso de una partícula.

El número total de fotones en la radiación negra es

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{V T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

La integral que aquí aparece se expresa en función de  $\zeta(3)$  (véase la nota de la página 188). De esta manera,

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0.244 \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \quad (60.18)$$

En una expansión (o compresión) adiabática del gas de fotones, el volumen y la temperatura están ligados entre sí por la relación  $VT^3 = \text{const.}$  En virtud de (60.16), la presión y el volumen están ligados entonces por la relación  $PV^{4/3} = \text{const.}$  Comparando con (58.8), vemos que la ecuación de la adiabática de un gas de fotones coincide (como era de esperar) con la adiabática de un gas electrónico ultrarrrelativista.

Consideremos un cuerpo cualquiera que se encuentra en equilibrio térmico con la radiación negra que lo rodea. El cuerpo refleja y absorbe continuamente los fotones que inciden sobre él y a la vez emite nuevos fotones, de forma que, en el equilibrio, todos estos procesos se compensan entre sí de tal manera que la distribución de los fotones según las frecuencias y las direcciones se conserva constante en promedio.

Gracias a la total isotropía de la radiación negra, de cada elemento de volumen de la misma parte un flujo de energía distribuido uniformemente en todas direcciones. Introduzcamos la notación

$$e_0(\omega) = \frac{1}{4\pi V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3 (e^{\hbar\omega/T} - 1)} \quad (60.19)$$

para la « densidad espectral » de la radiación negra referida a la unidad de volumen y a la unidad de ángulo sólido. Entonces, la densidad de flujo de energía con frecuencias en el intervalo  $d\omega$  que parte de cada punto en el elemento de ángulo sólido do será:

$$ce_0(\omega) do d\omega$$

Por consiguiente, la energía de la radiación (con frecuencias en  $d\omega$ ) que incide por unidad de tiempo sobre la unidad de área de la superficie del cuerpo formando un ángulo  $\theta$  con su normal es

$$ce_0(\omega) \cos \theta do d\omega, \quad do = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

Designemos por  $A(\omega, \theta)$  el « poder absorbente » del cuerpo en función de la frecuencia de la radiación y de su dirección de incidencia; esta cantidad se define como igual a la fracción de energía radiante que incide sobre la superficie del cuerpo en un intervalo dado de frecuencia y que es absorbida por el mismo; en esta fracción no se incluye la radiación que atraviesa al cuerpo, si esta radiación existe. En estas condiciones, la cantidad de radiación absorbida (por segundo y por  $\text{cm}^2$  de superficie) será:

$$ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta do d\omega. \quad (60.20)$$

Supongamos que el cuerpo ni dispersa la radiación ni fluoresce, es decir, la reflexión se produce sin que varíe ni el ángulo  $\theta$  ni la frecuencia. Además, admitamos que la radiación no pasa a través del cuerpo; dicho de otro modo, toda la radiación que no es reflejada es absorbida por completo. Entonces, la cantidad de radiación (60.20) debe quedar compensada por la radiación emitida por el propio cuerpo en aquellas mismas direcciones y con aquellas mismas frecuencias. Designando la intensidad de emisión (por  $\text{cm}^2$  de superficie) mediante  $J(\omega, \theta) d\omega d\theta$  e igualándola con la energía absorbida, obtendremos la relación siguiente:

$$J(\omega, \theta) = c e_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta. \quad (60.21)$$

Las funciones  $J(\omega, \theta)$  y  $A(\omega, \theta)$  son, claro está, distintas para cuerpos diferentes. Vemos, sin embargo, que su razón resulta ser una función universal de la frecuencia y de la dirección, independiente de las propiedades del cuerpo:

$$\frac{J(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = c e_0(\omega) \cos \theta,$$

que viene determinada por la distribución de energía en el espectro de la radiación negra (a una temperatura igual a la temperatura del cuerpo); esta proposición se llama *ley de Kirchhoff*.

Si el cuerpo dispersa la luz, se puede formular la ley de Kirchhoff tan sólo de manera más limitada. Dado que en este caso la reflexión tiene lugar con cambio del ángulo  $\theta$ , si se parte de la condición de equilibrio, únicamente cabe exigir que sean iguales la radiación absorbida en todas direcciones (y de la frecuencia dada) y la emitida por el cuerpo también en todas direcciones:

$$\int J(\omega, \theta) d\theta = c e_0(\omega) \int A(\omega, \theta) \cos \theta d\theta. \quad (60.22)$$

El ángulo  $\theta$  cambia, en general, también cuando la radiación puede pasar a través del cuerpo (debido a la refracción a la entrada y a la salida del mismo). En este caso, la relación (60.22) debe integrarse, además, sobre toda la superficie del cuerpo; las funciones  $A(\omega, \theta)$  y  $J(\omega, \theta)$  dependen entonces, no sólo de la materia que forma el cuerpo, sino también de la forma de éste y del punto considerado en su superficie.

Finalmente, cuando existe dispersión acompañada de variación de la frecuencia (fluorescencia), la ley de Kirchhoff vale únicamente para las dos integrales totales, tanto respecto de las direcciones como respecto de las frecuencias de la radiación:

$$\iint J(\omega, \theta) d\omega d\theta = c \iint e_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta d\omega d\theta. \quad (60.23)$$

Un cuerpo que absorbe totalmente la radiación que incide sobre él se califica

de *absolutamente negro* \*. Para un cuerpo de esta naturaleza, es, por definición,  $A(\omega, \theta) = 1$  y su poder emisor está completamente determinado por la función

$$J_0(\omega, \theta) = c e_0(\omega) \cos \theta \quad (60.24)$$

la misma para todos los cuerpos absolutamente negros. Obsérvese que la intensidad de emisión de un cuerpo absolutamente negro depende de la dirección de una manera muy sencilla: es proporcional al coseno del ángulo que dicha dirección forma con la normal a la superficie del cuerpo. La intensidad total de emisión de un cuerpo absolutamente negro,  $J_0$ , se obtiene integrando (60.24) respecto de todas las frecuencias y del ángulo sólido extendido a un hemisferio:

$$J_0 = c \int_0^{\infty} e_0(\omega) d\omega \cdot \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{cE}{4V}$$

donde  $E$  se determina mediante la fórmula (60.14). De esta manera,

$$J_0 = \sigma T^4, \quad (60.25)$$

es decir, la intensidad total de emisión de un cuerpo absolutamente negro es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura.

Finalmente, consideremos la radiación que no se encuentra en equilibrio térmico, pudiendo no estar en equilibrio tanto la distribución espectral de la radiación como su distribución en las diferentes direcciones. Sea  $e(\omega, \mathbf{n}) d\omega d\Omega$  la densidad espacial de esta radiación en el intervalo espectral  $d\omega$  y con direcciones  $\mathbf{n}$  del vector de onda contenidas en el elemento de ángulo sólido  $d\Omega$ . Es posible introducir el concepto de temperatura de la radiación en cada pequeño intervalo de frecuencias y de direcciones como aquella temperatura a la que la densidad  $e(\omega, \mathbf{n})$  sería igual al valor dado por la fórmula de Planck, es decir,

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega)$$

Designando esta temperatura por  $T_{\omega, \mathbf{n}}$ , tendremos:

$$T_{\omega, \mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln \left\{ 1 + \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3} \frac{1}{e(\omega, \mathbf{n})} \right\}}. \quad (60.26)$$

\* Un tal cuerpo se puede realizar en forma de cavidad con paredes internas de un material buen absorbente en la que se ha practicado una pequeña abertura. Cualquier rayo que penetra de afuera por esta abertura podría ir a parar de nuevo a ella y salir al exterior tan sólo experimentando repetidas reflexiones en las paredes de la cavidad. Por consiguiente, para dimensiones suficientemente pequeñas de la abertura, la cavidad absorberá prácticamente toda la radiación que incida sobre aquélla y de esta manera la superficie de la abertura se comportará como un cuerpo absolutamente negro.

Imaginemos un cuerpo absolutamente negro que radia hacia el espacio (vacío) que lo rodea. La radiación se propaga libremente a lo largo de rayos rectilíneos, y fuera del cuerpo no se encontrará ya en equilibrio térmico, — en modo alguno será isótropa, como debe ser la radiación en equilibrio. Dado que los fotones se propagan en el vacío, sin interactuar entre sí, estamos en condiciones de aplicar rigurosamente el teorema de Liouville a la función distribución de los fotones en su espacio de las fases, es decir, según las coordenadas y según las componentes del vector de onda \*. De acuerdo con este teorema, la función distribución se conserva constante a lo largo de las trayectorias en el espacio de las fases. Pero la función distribución coincide, salvo un factor que depende de la frecuencia, con la densidad espacial de la radiación  $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$  para la frecuencia y en la dirección dadas. Puesto que la frecuencia de la radiación tampoco varía cuando ésta se propaga, podemos formular el siguiente importante resultado: en cada elemento de ángulo sólido en el que se propaga la radiación (a partir de un punto dado del espacio), la densidad de radiación  $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$  será igual a la densidad que tenía dentro del cuerpo negro que la emitió, es decir, igual a la densidad  $e_0(\omega)$  de la radiación negra. Sin embargo, así como cuando la radiación se encuentra en equilibrio esta densidad existe para todas las direcciones, aquí existirá solamente para un cierto dominio de direcciones privilegiado.

Definiendo la temperatura de la radiación no en equilibrio de acuerdo con (60.26), podemos expresar este resultado de otra manera, a saber, diciendo que la temperatura  $T_{\omega, \mathbf{n}}$  será igual a la temperatura  $T$  del cuerpo negro emisor para todas aquellas direcciones para las que (en cada punto dado del espacio) existe propagación de la radiación. Si se determina la temperatura de la radiación promediando respecto de todas las direcciones, dicha temperatura resulta ser, claro está, inferior a la temperatura del cuerpo negro.

Todas estas consecuencias del teorema de Liouville conservan por completo su validez también en el caso en que existen espejos reflectores y lentes refractoras — con tal que se cumplan, naturalmente, las condiciones de aplicabilidad de la óptica geométrica. Mediante lentes o espejos se puede focalizar la radiación, es decir, aumentar el intervalo de direcciones a lo largo de las cuales se propagan los rayos (hacia un punto dado del espacio). Por igual razón, es posible aumentar la temperatura media de la radiación en este punto; sin embargo, conforme se deduce de lo dicho antes, es absolutamente imposible hacerla mayor que la temperatura del cuerpo negro que emitió esta radiación.

---

\* Considerando el caso límite de la óptica geométrica, podemos hablar de coordenadas de un fotón.

## CAPÍTULO 6

### CUERPOS CONDENSADOS

#### § 61. Los sólidos. Bajas temperaturas

Otro objeto al que se pueden aplicar con éxito los métodos estadísticos de cálculo de las magnitudes termodinámicas son los sólidos. La propiedad característica de estos cuerpos consiste en que los átomos que los forman efectúan tan sólo pequeñas oscilaciones en torno de ciertas posiciones de equilibrio — los « nudos » de la red cristalina. La distribución relativa de los nudos en la red que corresponde al equilibrio térmico del cuerpo es una distribución privilegiada, es decir, distinguida entre todas las otras distribuciones posibles, y, por consiguiente, regular. Con otras palabras, un sólido en equilibrio térmico debe ser un *cristal*.

Además de los cristales, existen en la naturaleza también sólidos *amorfos*, en los que los átomos oscilan en torno de puntos distribuidos caóticamente. Desde el punto de vista termodinámico, estos últimos cuerpos son metaestables y en el transcurso del tiempo deberían cristalizar. De hecho, sin embargo, los tiempos de relajación son tan grandes que los cuerpos amorfos se comportan como estables durante un tiempo prácticamente ilimitado. Todos los cálculos que siguen se refieren en igual medida tanto a los cuerpos cristalinos como a los amorfos. La diferencia consiste tan sólo en que, debido a que no se encuentran en equilibrio, el teorema de Nernst no es aplicable a los cuerpos amorfos y su entropía tiende a un valor diferente de cero para  $T \rightarrow 0$ . Por ello, en el caso de los cuerpos amorfos debería añadirse a la fórmula (61.7), que se obtiene más adelante para la entropía, una cierta constante  $S_0$  (y a la energía libre, el término correspondiente  $TS_0$ ); prescindiremos de esta constante poco importante, que no se refleja, en particular, en la capacidad calorífica del cuerpo.

Una entropía « residual », que no se anula para  $T \rightarrow 0$ , se puede observar también en los sólidos cristalinos en relación con el fenómeno llamado *ordenación* de los cristales. Si el número de nudos de la red cristalina en que se pueden encontrar los átomos de determinada especie, coincide con el número de estos átomos, en torno de cada nudo se encuentra un solo átomo; con otras palabras, la probabilidad de hallar un átomo cualquiera (de la especie dada) cerca de cada uno de los nudos

es igual a la unidad. Tales cristales se califican de *completamente ordenados*. Sin embargo, existen cristales en los que los átomos pueden encontrarse no sólo en «sus» puestos (es decir, en los puestos que ocupan en el caso de ordenación completa), sino también en ciertos puestos «extraños». En este caso, el número de nudos en los que se puede encontrar un átomo de la especie dada es mayor que el número de estos átomos; la probabilidad de encontrar los átomos de la especie dada será entonces, evidentemente, distinta de la unidad tanto en los nudos antiguos como en los nuevos.

Así, el óxido de carbono sólido es un cristal molecular en el que la molécula CO puede presentar dos orientaciones opuestas, que se obtienen una de otra permutando entre sí los átomos C y O; el número de puestos en los que se pueden encontrar los átomos C (u O) es, en este caso, el doble del número de estos átomos.

En un estado de equilibrio termodinámico completo a la temperatura del cero absoluto, todos los cristales deben estar totalmente ordenados y los átomos de cada especie deben ocupar puestos del todo determinados. Sin embargo, debido a la lentitud de los procesos de reestructuración de la red —en particular a bajas temperaturas—, un cristal que no está del todo ordenado a una temperatura elevada puede de hecho seguir estandolando incluso a muy bajas temperaturas. Una tal «congelación» del desorden conduce a que aparezca un término residual constante en la entropía del cristal. Así, en el ejemplo del cristal CO presentado antes, si las moléculas CO toman con igual probabilidad ambas orientaciones, la entropía residual será igual a  $S_0 = \ln 2$ .

De acuerdo con la mecánica clásica, en el cero absoluto todos los átomos se encuentran en reposo y su energía potencial de interacción mútua debe ser mínima en el equilibrio. Por consiguiente, para temperaturas suficientemente bajas, los átomos deben en todo caso efectuar tan sólo pequeñas oscilaciones, es decir, todos los cuerpos deben ser sólidos. En realidad, sin embargo, los efectos cuánticos pueden ser causa de excepciones a esta regla. Tal es el caso del helio líquido —la única substancia que se mantiene líquida en el cero absoluto (a presiones inferiores a 25 atmósferas); todas las demás substancias se solidifican mucho antes de que se manifiesten en ellas los efectos cuánticos\*.

Obsérvese que para que un cuerpo sea sólido, su temperatura ha de ser suficientemente baja. El valor de  $T$  debe ser pequeño, en cualquier caso, comparado con la energía de interacción de los átomos (de hecho, para temperaturas más elevadas todos los sólidos se funden o se descomponen). Ligado con esto se encuentra también el hecho de que las vibraciones de los átomos de un sólido en torno de sus posiciones de equilibrio son siempre pequeñas.

Sea  $N$  el número de moléculas del cuerpo,  $\nu$  el número de átomos en una molécula. El número total de átomos es entonces  $N\nu$ . Del número total  $3N\nu$  de grados de liber-

---

\* Los efectos cuánticos cobran importancia cuando la longitud de onda de De Broglie que corresponde al movimiento térmico de los átomos llega a ser comparable con las distancias interatómicas. En el helio líquido, esto ocurre entre 2 y 3° K.

tad, tres corresponden al movimiento de translación y tres al de rotación del cuerpo como un todo. Por ello, el número de grados de libertad vibratorios es  $3N\nu - 6$ ; sin embargo, en virtud de que el número  $3N\nu$  es enorme, se puede despreciar, por supuesto, el número 6 y considerar que el número de grados de libertad vibratorios es igual simplemente a  $3N\nu$ .

Hay que subrayar que al estudiar los sólidos no tendremos en cuenta aquí, en absoluto, los grados de libertad « internos » (electrónicos) de los átomos. Por consiguiente, si estos grados de libertad son importantes (como puede ocurrir, por ejemplo, en el caso de los metales), todas las fórmulas que siguen se referirán solamente a aquella componente de las magnitudes termodinámicas del cuerpo sólido que está vinculada con las vibraciones de los átomos (la llamada parte *reticular*). Para obtener los valores totales de estas magnitudes debería añadirse a la parte « reticular » la parte « electrónica » (acerca de esto, véase el § 69).

Desde el punto de vista mecánico, un sistema con  $3N\nu$  grados de libertad vibratorios se puede considerar como un conjunto de  $3N\nu$  osciladores independientes, cada uno de los cuales corresponde a una sola vibración normal. Las magnitudes termodinámicas ligadas a un grado de libertad vibratorio se calcularon ya en el § 49. Basándonos en estas fórmulas, podemos escribir directamente la energía libre de un cuerpo sólido en la forma \*

$$F = N\epsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}). \quad (61.1)$$

La suma se extiende a todas las  $3N\nu$  vibraciones normales, que se numeran por el índice  $\alpha$ . Hemos añadido a esta suma el término  $N\epsilon_0$  que representa la energía de interacción de todos los átomos del cuerpo cuando se encuentran en equilibrio (más exactamente, en los estados de vibración « nula »); esta energía, evidentemente, es proporcional al número  $N$  de moléculas del cuerpo, de modo que  $\epsilon_0$  es la energía referida a una molécula. Hay que tener en cuenta que  $\epsilon_0$ , en general, no es una constante, sino que es función de la densidad (o del volumen específico) del cuerpo: al variar el volumen, cambian las distancias interatómicas, y con ellas también la energía de interacción de los átomos. Para un volumen dado,  $\epsilon_0$  no depende, en cambio, de la temperatura:  $\epsilon_0 = \epsilon_0(V/N)$ .

Las demás magnitudes termodinámicas se pueden obtener, como siempre, a partir de la energía libre.

Consideremos el caso límite de bajas temperaturas. Para valores  $T$  pequeños, en la suma respecto de  $\alpha$  cuentan sólo los términos que corresponden a frecuencias pequeñas:  $\hbar\omega_{\alpha} \sim T$ . Pero, como es sabido, las vibraciones de bajas frecuencias no son sino las *ondas acústicas* ordinarias. La longitud de una onda acústica está ligada con la frecuencia por la relación  $\lambda \sim \frac{u}{\omega}$ , donde  $u$  es la velocidad del sonido. En

---

\* EINSTEIN fue el primero (1907) en introducir la cuantificación de las vibraciones para el cálculo de las magnitudes termodinámicas de un sólido.

las ondas acústicas la longitud de onda es grande comparada con la constante de la red  $a(\lambda \gg a)$ ; esto significa que  $\omega \ll \frac{u}{a}$ . Con otras palabras, para que las vibraciones puedan considerarse como ondas sonoras, la temperatura debe satisfacer una condición que se puede escribir en la forma

$$T \ll \frac{\hbar u}{a}. \quad (61.2)$$

Supongamos que el cuerpo es isótropo (sólido amorfo). Como es sabido, en un sólido isótropo es posible la propagación de ondas sonoras longitudinales (cuya velocidad representaremos por  $u_l$ ) y de ondas transversales con dos direcciones independientes de polarización (y una misma velocidad de propagación  $u_t$ ). La frecuencia de estas ondas está ligada con el valor absoluto del vector de onda  $k$  por la relación lineal  $\omega = u_l k$  o  $\omega = u_t k$ .

El número de « vibraciones propias » en el espectro de las ondas acústicas con valor absoluto del vector de onda en el intervalo  $dk$  y con una polarización dada es

$$V \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3},$$

donde  $V$  es el volumen del cuerpo. Haciendo para una de las tres polarizaciones independientes  $k = \omega/u_l$  y para las otras dos  $k = \omega/u_t$ , se encuentra que en el intervalo  $d\omega$  se tiene en total el siguiente número de vibraciones:

$$V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left( \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right). \quad (61.3)$$

Introduzcamos una velocidad media del sonido  $u$  definida por la fórmula

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_l^3} + \frac{1}{u_t^3},$$

Entonces la expresión (61.3) se escribirá en la forma

$$V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3}. \quad (61.4)$$

Escrita así, esta fórmula es aplicable, no solamente a los cuerpos isótropos, sino también a los cristales, con tal de entender por  $\bar{u} = \bar{u}(V/N)$  un cierto valor promedio de la velocidad de propagación del sonido en el cristal. Determinar la ley de promedio en cuestión exige resolver el problema de teoría de la elasticidad que plantea la propagación del sonido en un cristal de simetría dada.

Mediante la expresión (61.4), efectuamos en (61.1) el paso de la suma a una integral, obteniendo:

$$F = N\epsilon_0 + T \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) \omega^2 d\omega. \quad (61.5)$$

(a causa de la rápida convergencia de la integral para valores pequeños de  $T$ , la integración se puede efectuar entre los límites 0 e  $\infty$ ). Esta expresión (prescindiendo del término  $N\epsilon_0$ ) difiere de la fórmula (60.10) para la energía libre de la radiación negra tan sólo en la substitución de la velocidad de la luz  $c$  por la velocidad del sonido  $\bar{u}$  y en el factor suplementario 3/2. Esta analogía es aquí del todo natural. En efecto, la frecuencia de las vibraciones acústicas está ligada con su vector de onda por la misma relación lineal que vale para los fotones. Además, los números enteros  $v_\alpha$  en los niveles de energía  $\sum v_\alpha \hbar\omega_\alpha$  del sistema de osciladores acústicos se pueden considerar como «números de ocupación» de diferentes «estados cuánticos» con energías  $\epsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha$ , siendo arbitrarios los valores de estos números (como en la estadística de Bose). La aparición del factor 3/2 en (61.5) está ligado con el hecho de que las vibraciones acústicas poseen tres direcciones posibles de polarización en vez de las dos de los fotones.

De esta manera, sin efectuar de nuevo los cálculos, podemos utilizar la expresión (60.11) obtenida en el § 60 para la energía libre de la radiación negra, substituyendo en ella  $c$  por  $\bar{u}$  y multiplicándola por 3/2. La energía libre de un sólido es igual, por consiguiente, a

$$F = N\epsilon_0 - V \frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar\bar{u})^3}, \quad (61.6)$$

La entropía del cuerpo es

$$S = V \frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar\bar{u})^3}, \quad (61.7)$$

su energía vale

$$E = N\epsilon_0 + V \frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\bar{u})^3}, \quad (61.8)$$

y la capacidad calorífica

$$C = \frac{2\pi^2}{5(\hbar\bar{u})^3} T^3 V. \quad (61.9)$$

Así, pues, la capacidad calorífica de un sólido a bajas temperaturas es proporcional al cubo de la temperatura (P. DEBYE, 1912) \*. Escribimos la capacidad calorífica simplemente en la forma  $C$  (sin distinguir entre  $C_v$  y  $C_p$ ) porque a bajas temperaturas la diferencia  $C_p - C_v$  es una cantidad pequeña de orden superior al de la propia capacidad calorífica (véase § 23; en este caso  $S \sim T^3$  y, por consiguiente,  $C_p - C_v \sim T^2$ ).

Para los sólidos con una red cristalina simple (elementos y compuestos sencillos) la ley  $T^3$  para la capacidad calorífica comienza a cumplirse de hecho a temperaturas que son del orden de algunas decenas de grados. En cambio, para cuerpos cuya red es complicada cabe esperar que esta ley se cumpla solamente para temperaturas considerablemente mucho más bajas.

## § 62. Los sólidos. Altas temperaturas

Pasemos ahora al caso límite opuesto de las altas temperaturas (del orden de magnitud de  $T \gg \hbar u/a$ , donde  $a$  es la constante de la red). En este caso se puede hacer:

$$1 - e^{-\hbar \omega_\alpha / T} \cong \hbar \omega_\alpha / T$$

y la fórmula (61.1) toma la forma

$$F = N\epsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln(\hbar \omega_{\alpha} / T). \quad (62.1)$$

En la suma respecto de  $\alpha$  hay en total  $3Nv$  términos; introduzcamos la «media geométrica»  $\bar{\omega}$  de la frecuencia definida por

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha} \quad (62.2)$$

Entonces, para la energía libre de un sólido obtenemos la fórmula

$$F = N\epsilon_0 - 3NvT \ln T + 3NvT \ln \hbar \bar{\omega}. \quad (62.3)$$

La frecuencia media  $\bar{\omega}$ , al igual que  $\bar{u}$ , es una cierta función de la densidad:

$$\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N).$$

De (62.3) se deduce para la energía del cuerpo  $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ :

$$E = N\epsilon_0 + 3NvT \quad (62.4)$$

\* Recordemos que cuando existen «grados de libertad electrónicos» estas fórmulas determinan sola mente la parte «reticular» de las magnitudes termodinámicas. De todas formas, incluso cuando existe una «parte electrónica» (en los metales), esta última comienza a manifestarse, por ejemplo, en la capacidad calorífica, tan sólo a temperaturas de algunos grados.

El caso de altas temperaturas corresponde a un tratamiento de las vibraciones desde el punto de vista clásico; es natural, por ello, que la fórmula (62.4) esté totalmente de acuerdo con la ley de equipartición (§ 44): a cada uno de los  $3N\nu$  grados de libertad vibratorios corresponde una parte  $T$  de la energía (prescindiendo de la constante  $N\epsilon_0$ ).

Para la capacidad calorífica tenemos:

$$C = Nc = 3N\nu , \quad (62.5)$$

donde  $c = 3\nu$  es la capacidad calorífica correspondiente a una sola molécula. De nuevo escribimos para la capacidad calorífica simplemente  $C$ , teniendo en cuenta que en los sólidos la diferencia entre  $C_p$  y  $C_v$  es, en general, insignificante (véase el final del § 64).

De este modo, para temperaturas suficientemente elevadas, la capacidad calorífica de un sólido es constante, dependiendo solamente del número de átomos que formen el cuerpo. En particular, debe ser la misma e igual a 3 ( $3k$  en unidades ordinarias) la capacidad específica atómica de los diferentes elementos ( $\nu = 1$ ) — ésta es la llamada *ley de Dulong y Petit*. A las temperaturas ordinarias, esta ley se cumple de manera satisfactoria para muchos elementos. La fórmula (62.5) vale también a altas temperaturas para toda una serie de compuestos sencillos; en cambio, para compuestos complejos este valor límite de la capacidad calorífica de hecho no se alcanza, en general (se produce antes la fusión de la substancia o su descomposición).

Substituyendo (62.5) en (62.3) y (62.4), escribiremos la energía libre y la energía de un sólido en la forma

$$F = N\epsilon_0 - NcT \ln T + NcT \ln \frac{\hbar\omega}{e}, \quad (62.6)$$

$$E = N\epsilon_0 + NcT. \quad (62.7)$$

La entropía  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  es igual a

$$S = Nc \ln T - Nc \ln \frac{\hbar\omega}{e}. \quad (62.8)$$

Es posible, claro está, deducir la fórmula (62.1) directamente de la estadística clásica, partiendo de la fórmula general (31.5):

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p, q)/T} d\Gamma. \quad (62.9)$$

En el caso de un sólido, la integración respecto de las coordenadas se efectúa en esta integral de la siguiente manera: se considera que cada átomo se encuentra

cerca de un determinado nudo de la red y la integración respecto de sus coordenadas se extiende solamente a un pequeño dominio en torno de este nudo; es claro que todos los puntos del dominio de integración definido de esta manera corresponden a microestados físicamente distintos y no es necesario añadir ningún factor suplementario a la integral \*.

Substituyamos en (62.9) la energía, expresada en función de las coordenadas y de los impulsos de las vibraciones normales:

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2), \quad (62.10)$$

y escribamos  $d\Gamma$  en la forma

$$d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}} \prod_{\alpha} dp_{\alpha} dq_{\alpha}.$$

La integral se descompone entonces en el producto de  $3N\nu$  integrales idénticas de la forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2}{2T}\right\} dp_{\alpha} dq_{\alpha} = \frac{2\pi T}{\omega_{\alpha}},$$

obteniéndose en definitiva la fórmula (62.1) (teniendo en cuenta la rápida convergencia de la integral, la integración respecto de  $dq_{\alpha}$  se puede extender de  $-\infty$  a  $+\infty$ ).

Para temperaturas suficientemente elevadas (con tal que a estas temperaturas el sólido todavía no se haya fundido o no se haya descompuesto) pueden llegar a ser apreciables los efectos de anarmonicidad de las vibraciones atómicas. El carácter de la influencia de estos efectos sobre las magnitudes termodinámicas del cuerpo se puede poner de manifiesto de la siguiente manera (cf. los cálculos análogos para los gases en el § 49). Teniendo en cuenta los términos siguientes (después de los cuadráticos) del desarrollo de la energía potencial de las vibraciones en potencias de  $q_{\alpha}$ , tendremos:

$$E(p, q) = f_2(p, q) + f_3(q) + f_4(q) + \dots,$$

donde  $f_2(p, q)$  representa la expresión armónica (62.10) (forma cuadrática en  $q_{\alpha}$  y  $p_{\alpha}$ ), y  $f_3(q)$ ,  $f_4(q)$ , ... son formas homogéneas respecto de todas las coordenadas  $q_{\alpha}$  de grado tercero, cuarto, etc., respectivamente. Efectuando en la integral estadística de (62.9) la substitución  $q_{\alpha} = q'_{\alpha} \sqrt{T}$ ,  $p_{\alpha} = p'_{\alpha} \sqrt{T}$ , se obtendrá:

---

\* Como fue necesario hacer en el caso de un gas, en el que la integración respecto de las coordenadas de cada partícula se extendía a todo el volumen (cf. el final del § 31).

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

$$= T^{3N\nu} \int' \exp\{-f_2(p', q') - \sqrt{T}f_3(q') - Tf_4(q') - \dots\} d\Gamma.$$

Vemos así que, al desarrollar el integrando en potencias de la temperatura, todas las potencias impares de  $\sqrt{T}$  aparecen multiplicadas por funciones impares de las coordenadas, que se anulan al integrar respecto de éstas. Por ello,  $Z$  aparece en forma de serie  $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2Z_2 + \dots$  que contiene solamente potencias enteras de la temperatura. Substituyendo en (62.9), el primer término correctivo a la energía libre tendrá, por consiguiente, la forma

$$F_{\text{an}} = AT^2, \quad (62.11)$$

es decir, es proporcional al cuadrado de la temperatura. En el calor específico, dicho término conduce a una corrección que es proporcional a la primera potencia de la temperatura \*. Hay que subrayar que el desarrollo de que aquí se trata es en esencia un desarrollo en potencias de la razón siempre pequeña  $T/\epsilon_0$ , y no, claro está, en potencias de la razón  $T/\hbar\omega$ , que es grande en el presente caso.

#### PROBLEMAS

1. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener de dos sólidos idénticos (a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ ) al igualar sus temperaturas.

*Solución.* Este problema se resuelve de manera del todo análoga a como se resolvió el problema 12 del § 43. Se encuentra:

$$|R|_{\max} = Nc(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener mediante un sólido al enfriarlo desde la temperatura  $T$  a la temperatura del medio  $T_0$  (sin variar el volumen).

*Solución.* Según la fórmula (20.3), se encuentra:

$$|R|_{\max} = Nc(T - T_0) + NcT_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

#### § 63. Fórmula de interpolación de Debye

De esta manera, en ambos casos límite — temperaturas muy bajas y temperaturas muy elevadas — resulta posible efectuar un cálculo bastante completo de las mag-

---

\* Esta corrección es generalmente negativa [a lo que corresponde  $A > 0$  en (62-11)].

nitudes termodinámicas de un sólido. Sin embargo, para temperaturas intermedias ello es imposible, ya que la suma respecto de las frecuencias en (61.1) depende de modo esencial de la distribución particular de frecuencias en todo el espectro vibratorio del cuerpo dado.

Como consecuencia, presenta interés construir una sola fórmula de interpolación que dé los valores correctos de las magnitudes termodinámicas en los dos casos límite. La solución del problema que plantea el hallar una tal fórmula no es única, claro está. Sin embargo, cabe esperar que una fórmula de interpolación construida de manera razonable describirá también de manera correcta, por lo menos cualitativamente, el comportamiento del cuerpo en todo el dominio intermedio.

La forma de las magnitudes termodinámicas de un sólido a bajas temperaturas se determina por la distribución de frecuencias (61.4) en el espectro vibratorio. Para altas temperaturas, en cambio, es esencial el hecho de que todas las  $3N\nu$  vibraciones se encuentran excitadas. Por consiguiente, para construir la fórmula de interpolación buscada es natural partir de un modelo en el que todo a lo largo del espectro vibratorio las frecuencias estén distribuidas según la ley (61.4) (que, en realidad, vale solamente para frecuencias pequeñas), de forma que el espectro, que parte de  $\omega = 0$ , se interrumpe a una cierta frecuencia finita  $\omega = \omega_m$ ; esta última se determina por la condición de que el número total de vibraciones sea igual al valor correcto  $3N\nu$ :

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\bar{u}^3} = 3N\nu.$$

de donde

$$\omega_m = \bar{u} \left( \frac{6\pi^2 N\nu}{V} \right)^{1/3}. \quad (63.1)$$

Así, pues, la distribución de frecuencias en el modelo considerado viene dada por la fórmula

$$9N\nu \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3} \quad (\omega \leq \omega_m) \quad (63.2)$$

para el número de vibraciones con frecuencias comprendidas en el intervalo  $d\omega$  (hemos expresado  $\bar{u}$  en función de  $\omega_m$ ).

Pasando en (61.1) de la suma a una integral, obtendremos ahora:

$$F = N\epsilon_0 + T \frac{9N\nu}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega.$$

Introduzcamos la llamada *temperatura de Debye* o *temperatura característica* del cuerpo  $\Theta$ , definiéndola por la relación

$$\Theta = \hbar\omega_m. \quad (63.3)$$

( $\Theta$  es, por supuesto, función de la densidad del cuerpo). Entonces

$$F = N\epsilon_0 + 9N\nu T \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^2 \ln(1-e^{-z}) dz. \quad (63.4)$$

Integrando por partes e introduciendo la *función de Debye*

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \quad (63.5)$$

esta fórmula se puede escribir también en la forma

$$F = N\epsilon_0 + N\nu T [3 \ln(1-e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T)]. \quad (63.6)$$

Para la energía  $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$  obtenemos de aquí

$$E = N\epsilon_0 + 3N\nu TD(\Theta/T), \quad (63.7)$$

y para la capacidad calorífica

$$C = 3N\nu \{ D(\Theta/T) - (\Theta/T)D'(\Theta/T) \}. \quad (63.8)$$

En la fig. 7 se representa gráficamente  $C/3N\nu$  en función de  $T/\Theta$ .

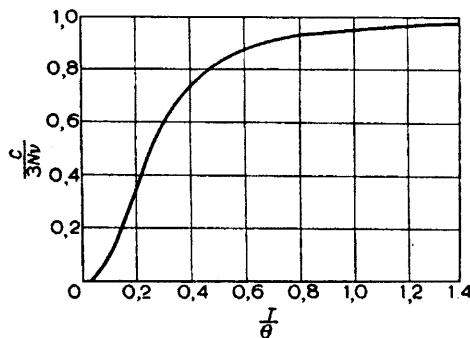


FIG. 7

Las fórmulas (63.6-8) son precisamente las fórmulas de interpolación buscadas para las magnitudes termodinámicas de un sólido (DEBYE, 1912).

Es fácil ver que, en ambos casos límite, estas fórmulas efectivamente dan los resultados correctos. Para  $T \ll \Theta$  (bajas temperaturas) el argumento de la función de Debye es grande. En primera aproximación cabe substituir  $x$  por  $\infty$  en el límite superior de la integral que figura en la definición (63.5) de la función  $D(x)$ ; la integral definida que se obtiene es igual a  $\pi^4/15$ , de modo que \*

$$D(x) \cong \frac{\pi^4}{5x^3} \quad (x \gg 1).$$

Substituyendo este valor en (63.8), obtendremos:

$$C = \frac{12N\nu\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (63.9)$$

que coincide con (61.9). Para altas temperaturas ( $T \gg \Theta$ ), en cambio, el argumento de la función de Debye es pequeño; cuando  $x \ll 1$ , en primera aproximación es  $D(x) \cong 1$  \*\* y de (63.8) se deduce:  $C = 3N\nu$ , de nuevo en completo acuerdo con el resultado antes obtenido (62.5) \*\*\*.

Conviene señalar que la marcha efectiva de la función  $D(x)$  prueba que el criterio de aplicabilidad de las leyes límite para la capacidad calorífica es el valor re-

\* Substituyendo la integral  $\int_0^x$  por  $\int_0^\infty - \int_x^\infty$ , desarrollando en el integrando de la segunda integral  $(e^z - 1)^{-1}$  en potencias de  $e^{-z}$  e integrando término a término, se encuentra que para  $x \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x} \left\{ 1 + 0\left(\frac{1}{x}\right) \right\}.$$

El valor que se da en el texto es correcto, por consiguiente, salvo términos exponenciales pequeños.

\*\* Cuando  $x \ll 1$ , el desarrollo directo del integrando en potencias de  $x$  y la integración término a término dan:

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \dots$$

\*\*\* Incluyendo el término siguiente del desarrollo, la capacidad calorífica a altas temperaturas viene dada por la fórmula

$$c = 3N\nu \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \right\}.$$

lativo de  $T$  y  $\Theta/4$ : la capacidad calorífica se puede considerar constante para  $T \gg \Theta/4$ , y proporcional a  $T^3$  para  $T \ll \Theta/4$  \*.

Según la fórmula de Debye la capacidad calorífica es una función universal de la razón  $\Theta/T$ . Con otras palabras, de acuerdo con esta fórmula, las capacidades caloríficas de cuerpos diferentes que se encuentran, como se suele decir, en «estados correspondientes», esto es, en estados con valores iguales de  $\Theta/T$ , deben ser las mismas.

La fórmula de Debye reproduce bien (dentro de lo que cabe exigir de una fórmula de interpolación) la marcha de la capacidad calorífica con la temperatura únicamente para una serie de cuerpos con una red cristalina simple — para la mayor parte de los elementos y para varios compuestos sencillos (por ejemplo, sales halógenas). De hecho, no es aplicable, en cambio, a cuerpos cuya estructura es más complicada; esto es del todo natural, ya que tales cuerpos poseen un aspecto vibratorio extraordinariamente complejo.

En particular, la fórmula de Debye es totalmente inaplicable a los cristales fuertemente anisótropos. Tales cristales pueden tener una estructura de tipo «estratificado» o «en cadena», y la energía potencial de interacción de los átomos dentro de cada «estrato» o «cadena» supera entonces considerablemente a la energía de enlace entre las diferentes capas o cadenas. De acuerdo con esto, el espectro vibratorio se caracterizará no por una, sino por varias temperaturas características que difieren en el orden de magnitud. La ley  $T^3$  para la capacidad calorífica valdrá entonces tan sólo para temperaturas que son pequeñas comparadas con la menor de dichas temperaturas características; en los dominios intermedios, en cambio, se encuentran, nuevas leyes límite \*\*.

#### § 64. Dilatación térmica de los sólidos

El término proporcional a  $T^4$  en la energía libre (61.6) se puede considerar, a bajas temperaturas, como una pequeña contribución a  $F_0 = N\epsilon_0(V/N)$ . Por otra parte, una pequeña corrección a la energía libre (para valores dados de  $V$  y  $T$ ) es igual a una pequeña corrección (para valores dados de  $P$  y  $T$ ) al potencial termodinámico  $\Phi$  [véase (15.12)]. Por ello, podemos escribir sin más:

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30(\hbar u)^3} . \quad (64.1)$$

$\Phi_0(P)$  es aquí la parte del potencial termodinámico que no depende de la temperatura,  $V_0(P)$  es el volumen, expresado en función de la presión mediante  $P =$

\* Como ejemplo, daremos para algunos cuerpos los valores de  $\Theta$  obtenidos a partir de datos relativos a su capacidad calorífica: Pb:90°, Ag:210°, Al:400°, KBr:180°, NaCl:280°;  $\Theta$  es particularmente grande en el diamante:  $\sim 2000^\circ$ .

\*\* Véase I. M. LIFSHITS, ZhETF, 22, 471 (1952).

$= -\partial F_0/\partial V = -N d\epsilon_0/dV$ , y  $\bar{u} = \bar{u}(P)$  es la velocidad media del sonido, dada en función de la presión mediante la misma relación. La dependencia del volumen del cuerpo respecto de la temperatura se determina mediante  $V = \partial\Phi/\partial P$ :

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30 \hbar^3} \frac{d}{dP} \left( \frac{V_0}{\bar{u}^3} \right). \quad (64.2)$$

El coeficiente de dilatación térmica  $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$  es igual a

$$\alpha = -\frac{2\pi^2 T^3}{15 \hbar^3 V_0} \frac{d}{dP} \left( \frac{V_0}{\bar{u}^3} \right). \quad (64.3)$$

Vemos así que a bajas temperaturas este coeficiente es proporcional al cubo de la temperatura. Este hecho, por otra parte, era de prever a partir del teorema de Nernst (§ 23) y de la ley  $T^3$  para la capacidad calorífica.

De manera análoga, a altas temperaturas, consideramos los términos segundo y tercero en (62.6) como una pequeña contribución al primero (para que el cuerpo sea un sólido, debe ser en cualquier caso  $T \ll \epsilon_0$ ) y obtenemos:

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega}(P). \quad (64.4)$$

De aquí se sigue

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\hbar\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (64.5)$$

El coeficiente de dilatación térmica es:

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0\hbar\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (64.6)$$

Este coeficiente resulta ser independiente de la temperatura.

Al aumentar la presión, los átomos de un sólido se aproximan entre sí, la amplitud de sus oscilaciones (para un mismo valor de la energía) disminuye; con otras palabras, aumenta la frecuencia. Por ello  $d\bar{\omega}/dP > 0$ , de forma que también  $\alpha > 0$ , es decir, los sólidos se dilatan al aumentar la temperatura. Consideraciones análogas demuestran que el coeficiente  $\alpha$  de la fórmula (64.3) es también positivo.

Apliquemos ahora la ley de los estados correspondientes establecida al final del párrafo anterior. Afirmar que la capacidad calorífica es función solamente de la razón  $T/\Theta$ , equivale a afirmar que, por ejemplo, el potencial termodinámico es una función de la forma

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right). \quad (64.7)$$

El volumen es entonces

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP} \left( f - \frac{T}{\Theta} f' \right),$$

y el coeficiente de dilatación térmica

$$\alpha = -\frac{T}{V_0\Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

De manera análoga se encuentra la entalpía  $W = \Phi - T \partial\Phi/\partial T$  y la capacidad calorífica  $C = \partial W/\partial T$ :

$$C = -\frac{T}{\Theta} f''.$$

Comparando ambas expresiones (para  $C$  y para  $\alpha$ ), obtendremos la siguiente relación

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP} \quad (64.8)$$

Así, pues, dentro de los límites de aplicabilidad de la ley de los estados correspondientes, la razón del coeficiente de dilatación térmica calorífica de un sólido es independiente de la temperatura (*ley de Grüneisen*).

Hemos recordado ya anteriormente que la diferencia entre las capacidades caloríficas  $C_p$  y  $C_v$  es del todo insignificante en los sólidos. Para bajas temperaturas esto es una consecuencia general del teorema de Nernst, aplicable a todos los cuerpos. En el dominio de las altas temperaturas, se tiene, utilizando la relación termodinámica (16.9):

$$C_p - C_v = -T \frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T} = -T \frac{\alpha^2 V_0^2}{dV_0/dP},$$

donde  $\alpha = \alpha(P)$  es el coeficiente de dilatación térmica (64.6). Vemos, pues, que la diferencia  $C_p - C_v$  es proporcional a  $T$ ; esto significa, en esencia, que su desarrollo en potencias de  $T/\epsilon_0$  comienza con un término de primer orden, mientras que el desarrollo de la capacidad calorífica parte de un término de orden cero (de una constante). De aquí se sigue que, para los sólidos, también a altas temperaturas será  $C_p - C_v \ll C$ .

### § 65. Fonones

En los párrafos precedentes hemos considerado el movimiento térmico de los átomos de un sólido como conjunto de pequeñas vibraciones normales de la red cristalina. Examinemos las propiedades de estas vibraciones más detenidamente.

En cada celda elemental de un cristal se encuentran, generalmente, varios átomos. Por consiguiente, hay que definir cada átomo dando la celda elemental en que se encuentra y el número que le corresponde en ella. La posición de una celda elemental se puede fijar por el vector posición  $r_s$  de algún vértice determinado de la misma. Este vector posición toma los valores

$$r_s = s_1 a_1 + s_2 a_2 + s_3 a_3, \quad (65.1)$$

donde  $s_1, s_2, s_3$  son números enteros, y  $a_1, a_2, a_3$  los períodos fundamentales de la red (es decir, los vectores aristas de una celda elemental).

Designemos el desplazamiento de los átomos en las vibraciones por  $u_n^s$ , donde el índice  $s$  numera la celda, y el índice  $n$  indica tanto el número del átomo en aquélla, como el número del eje de coordenadas ( $x, y, z$ ) a lo largo del cual se considera el desplazamiento; el índice  $n$  toma, por consiguiente, en total  $3r$  valores, donde  $r$  es el número de átomos en la celda.

Las vibraciones ocurren bajo la influencia de fuerzas que actúan sobre cada uno de los átomos y debidas a los restantes átomos de la red. Estas fuerzas son funciones de los corrimientos, y teniendo en cuenta que estos últimos son pequeños, se pueden desarrollar en serie de potencias de  $u_n^s$  conservando únicamente los términos lineales. Este desarrollo no contiene términos de orden cero, ya que para  $u_n^s = 0$  todos los átomos se encuentran en equilibrio y las fuerzas que actúan sobre ellos deben anularse. De esta manera, las ecuaciones del movimiento de los átomos en la red tienen la forma

$$\ddot{u}_n^s = - \sum_{n' s'} \lambda_{n n'}^{s' - s} u_{n'}^{s'}. \quad (65.2)$$

Los coeficientes constantes  $\lambda$  dependen solamente de las diferencias  $s' - s$ , ya que las fuerzas de interacción entre los átomos sólo pueden depender, evidentemente, de la posición relativa de las celdas de la red, y no de su posición absoluta en el espacio \*.

Buscaremos la solución de las ecuaciones (65.2) en la forma de « ondas planas monocromáticas »

$$u_n^s = u_n \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s - \omega t)] \quad (65.3)$$

---

\* Los coeficientes  $\lambda$  están ligados entre sí por determinadas relaciones, que expresan el hecho de que en un simple corrimiento o giro de la red como un todo no aparece ninguna fuerza que actúe sobre los átomos. No nos entretendremos en escribir aquí estas relaciones.

La amplitud (compleja)  $u_n$  depende solamente del índice  $n$ , es decir, es diferente tan sólo para átomos distintos de una misma celda, pero no para átomos equivalentes de celdas distintas.

Substituyendo (65.3) en (65.2), obtendremos

$$\omega^2 u_n e^{ik \cdot r_s} = \sum_{n' s'} \lambda_n^{s' - s} u_{n'} e^{ik \cdot r_{s'}}.$$

Dividiendo los dos miembros de esta igualdad por  $e^{ik \cdot r_s}$ , introduciendo el vector  $\mathbf{r}_\sigma = \mathbf{r}_{s'} - \mathbf{r}_s$  con el índice  $\sigma = s' - s$  y substituyendo la suma respecto de  $s'$  por una suma respecto de  $\sigma$ , se encuentra:

$$\sum_n \lambda_n^\sigma u_{n'} e^{ik \cdot r_\sigma} - \omega^2 u_n = 0 \quad (65.4)$$

Este sistema de ecuaciones homogéneas lineales para las amplitudes posee soluciones no nulas tan sólo si se cumple la condición de que sea igual a cero el determinante

$$\left| \sum_\sigma \lambda_n^\sigma u_{n'} e^{ik \cdot r_\sigma} - \omega^2 \delta_{nn'} \right| = 0 \quad (65.5)$$

Dado que los índices  $n, n'$  toman cada uno  $3r$  valores, el orden del determinante es igual a  $3r$ , de modo que (65.5) es una expresión algebraica de grado  $3r$  respecto de  $\omega^2$ .

Cada una de las  $3r$  soluciones de esta ecuación determina una frecuencia  $\omega$  como función del vector de onda  $\mathbf{k}$  (se suele llamar a esta dependencia ley de *dispersión de las ondas*). De esta manera, para cada valor dado del vector de onda la frecuencia puede tener, en el caso general,  $3r$  valores diferentes. Con otras palabras, cabe decir que la frecuencia es una función multiforme del vector de onda que posee  $3r$  ramas:  $\omega = \omega_n(\mathbf{k})$ , donde el índice  $n$  numera los valores de la frecuencia para un valor dado de  $\mathbf{k}$ . Geométricamente, la dependencia funcional  $\omega = \omega(k_x, k_y, k_z)$  se representa por una hipersuperficie en un espacio de cuatro dimensiones. Las diferentes ramas de la función corresponden a las diferentes hojas de esta hipersuperficie.

La hipersuperficie  $\omega = \omega(k_x, k_y, k_z)$  puede cortarse a sí misma, es decir, sus hojas pueden resultar no completamente separadas. Estas intersecciones pueden presentarse tanto para los valores «accidentales» de  $\mathbf{k}$ , como para los valores privilegiados por la simetría de su posición (en la red recíproca).

En el primer caso, las intersecciones pueden formar una multiplicidad de una sola dimensión (no de dos), es decir, se producen a lo largo de una línea \*. Cabría predecir teóricamente la existencia de tales intersecciones tan sólo mediante una resolución efectiva de las ecuaciones del movimiento de los átomos en la red de que se trate.

\* Cf. *Mecánica cuántica*, § 79.

En cambio, el estudio de las intersecciones ligadas con la simetría del cristal puede efectuarse con los métodos de la teoría de grupos. No nos detendremos aquí a examinar esta cuestión; recordaremos solamente que, en este caso, son posibles tipos diferentes de intersección, no sólo de dos, sino incluso de un número mayor de hipersuperficies \*.

Entre estas  $3r$  ramas debe haber algunas que, para longitudes de onda grandes (comparadas con las distancias interatómicas), corresponden a las ondas elásticas ordinarias en el cristal (es decir, las acústicas). Como es sabido por teoría de la elasticidad, en un cristal, considerado como un medio continuo, pueden propagarse ondas de tres tipos que difieren en la ley de dependencia de  $\omega$  respecto de  $\mathbf{k}$ , siendo para todos estos tres tipos  $\omega$  función homogénea de primer grado de las componentes del vector  $\mathbf{k}$  que se anula para  $\mathbf{k} = 0$ . En consecuencia, entre las  $3r$  ramas de la función  $\omega(\mathbf{k})$  deben existir tres para las que la frecuencia se anula a la vez que  $\mathbf{k}$ , y que para valores pequeños de  $\mathbf{k}$  son funciones homogéneas de primer grado de las componentes de  $\mathbf{k}$ , es decir, tienen la forma

$$\omega = \alpha(\mathbf{n})\mathbf{k}, \quad (65.6)$$

donde  $\alpha(\mathbf{n})$  es una función de la dirección del vector  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{n}$  es el versor de  $\mathbf{k}$ ). Estos tres tipos de ondas se llaman *elásticas* o *acústicas*; se caracterizan por el hecho de que la red oscila en conjunto como un medio continuo. En el caso límite de ondas de longitud infinita, estas vibraciones se transforman en una simple translación de toda la red.

Para los  $3(r - 1)$  restantes tipos de ondas, la frecuencia no se anula para  $\mathbf{k} = 0$ , sino que, por el contrario, tiende a un límite constante cuando  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Estas vibraciones de la red se llaman vibraciones *ópticas*. En este caso, los átomos de una misma celda se mueven unos respecto de otros, permaneciendo en reposo el centro de masas de la celda en el caso límite en que  $\mathbf{k} = 0$ . Es evidente que si en cada celda se encuentra solamente un átomo, no pueden existir en absoluto vibraciones ópticas.

Observemos que no todas las  $3r - 3$  frecuencias límite (frecuencias para  $\mathbf{k} = 0$ ) de las vibraciones ópticas tienen por qué ser necesariamente distintas entre sí. Si el cristal posee determinadas propiedades de simetría, las frecuencias límite de algunas de las ramas de las vibraciones ópticas pueden coincidir (es decir, las intersecciones de la hipersuperficie  $\omega = \omega(\mathbf{k})$  consigo misma pueden pasar por el punto  $\mathbf{k} = 0$ ).

Si para alguna de las ramas ópticas la frecuencia límite no coincide con la frecuencia de otra rama, la frecuencia  $\omega(\mathbf{k})$  de esta rama se puede desarrollar en torno de  $\mathbf{k} = 0$  en serie de potencias de las componentes  $k_i$  del vector  $\mathbf{k}$ . Es fácil ver que este desarrollo puede contener solamente potencias pares de  $k_i$ . En efecto, en virtud de la simetría de las ecuaciones mecánicas del movimiento con relación al cambio

\* Acerca de esto, véanse los artículos: L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI, E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 (1936); F. HUND, Z. Phys., **99**, 119 (1936); C. HERRING, Phys. Rev. **52**, 361, 365 (1937).

de signo del tiempo, si es posible la propagación de una cierta onda (65.3), es también posible la propagación de la misma onda en sentido contrario. Pero este cambio del sentido de propagación equivale a cambiar el signo de  $\mathbf{k}$ . Por consiguiente, las funciones  $\omega(\mathbf{k})$  deben ser pares,  $\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k})$ , de donde se sigue precisamente lo antes afirmado. Así, pues, en el caso considerado la dependencia de la frecuencia de las vibraciones ópticas con relación al vector de onda tiene, en torno de  $\mathbf{k} = 0$ , la forma

$$\omega = \omega_0 + \sum_{i,k=x,y,z} \alpha_{ik} \mathbf{k}_i \mathbf{k}_k \quad (65.7)$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia límite y  $\alpha_{ik}$  son ciertas constantes.

Pero si las frecuencias límite de varias ramas coinciden, las frecuencias  $\omega(\mathbf{k})$  de éstas no se pueden desarrollar, en general, en potencias de  $\mathbf{k}$ , ya que el punto  $\mathbf{k}=0$  es para ellas un punto singular (punto de ramificación) y en un entorno de un tal punto una función no se puede desarrollar en serie de potencias. Cabe afirmar únicamente que en torno de  $\mathbf{k} = 0$  la diferencia  $\omega - \omega_0$  será (según sea la simetría del cristal) una función homogénea de  $k_i$  bien de primer grado, bien de segundo.

El vector de onda  $\mathbf{k}$  de las vibraciones de la red posee la siguiente importante propiedad. El vector  $\mathbf{k}$  figura en la expresión (65.3) únicamente a través del factor exponencial  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s}$ . Pero este factor en nada varía al sumar al vector  $\mathbf{k}$  un vector cualquiera de la forma

$$2\pi\mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$$

donde  $\mathbf{b}$  es un vector arbitrario de la red recíproca (véase § 135),  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ , son los períodos fundamentales de esta red y  $p_1, p_2, p_3$ , números enteros. Esto significa que el vector de onda de las vibraciones de la red está determinado salvo un vector arbitrario aditivo de la red recíproca multiplicado por  $2\pi$ .

Por ello, para cada rama de la función  $\omega(\mathbf{k})$  basta considerar los valores del vector de onda que se encuentran en un determinado intervalo finito. En efecto, si se eligen los ejes de coordenadas (en el caso general, oblícuos) de modo que sean paralelos a los tres períodos fundamentales de la red recíproca, basta considerar los valores de las tres componentes del vector de onda que pertenecen a los intervalos

$$-\pi b_1 \leq k_x \leq \pi b_1, \quad -\pi b_2 \leq k_y \leq \pi b_2, \quad -\pi b_3 \leq k_z \leq \pi b_3. \quad (65.8)$$

Con otras palabras, para el vector  $\mathbf{k}/2\pi$  hay que tomar todos los valores posibles que se encuentren en una celda de la red recíproca. Esto vale, claro está, tanto para las vibraciones acústicas como para las ópticas.

Acerca de todo lo que acabamos de exponer recordaremos una vez más que se trata aquí únicamente de la llamada *aproximación armónica*, en la que tan sólo se tienen en cuenta los términos cuadráticos con relación a los desplazamientos de los átomos en la energía potencial de las partículas que vibran. Solamente en esta apro-

ximación las ondas monocromáticas (65.3) no « interactúan » entre sí, sino que se propagan libremente por la red. Si, en cambio, se tienen en cuenta los términos siguientes, los « anarmónicos », aparecen procesos de dispersión mútua de estas ondas entre ellas.

Además, se supone que la red posee una periodicidad perfecta. No hay que perder de vista que ésta se viola en cierta medida, incluso sin tener en cuenta las posibles « impurezas » y otros defectos de la red, si en el cristal se tienen átomos de diferentes isótopos distribuidos de manera desordenada. Sin embargo, esta imperfección es relativamente insignificante si la diferencia de pesos atómicos de los isótopos es comparativamente pequeña o si de un isótopo se tienen muchos más átomos que de los restantes. En estos casos, que con frecuencia hay que considerar, el modelo expuesto conserva su validez en primera aproximación, y en las aproximaciones siguientes aparecen diferentes tipos de procesos de « dispersión » de las ondas por las « heterogeneidades » de la red.

Pasemos ahora a la cuestión de cómo aparece el conjunto de las vibraciones de la red desde el punto de vista de la teoría cuántica.

En vez de las ondas (65.3) en las que los átomos experimentan en cada instante determinados desplazamientos, en la teoría cuántica se introduce el concepto de los llamados *cuantos acústicos* o *fonones*, algo así como *cuasipartículas* que se propagan por la red y que poseen determinadas energías y direcciones del movimiento. Dado que la energía de un oscilador en mecánica cuántica es un múltiplo entero de  $\hbar\omega$  (donde  $\omega$  es la frecuencia de la onda clásica) la energía  $\epsilon$  del fonón está ligada con la frecuencia  $\omega$  por la relación

$$\epsilon = \hbar\omega \quad (65.9)$$

análogamente a lo que ocurría para los cuantos luminosos — los fotones. En cuanto al vector de onda  $\mathbf{k}$ , éste determina el llamado *cuasiimpulso* del fonón  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (65.10)$$

Es ésta una magnitud análoga al impulso ordinario en más de un aspecto. A la vez existe entre ellos la siguiente diferencia esencial, ligada con el hecho de que el cuasiimpulso es una magnitud determinada tan sólo salvo la adición de un vector constante arbitrario de la forma  $2\pi\hbar\mathbf{b}$ , es decir, con el hecho de que los valores de  $\mathbf{p}$  que difieren en una cantidad de este tipo son físicamente equivalentes.

La velocidad del fonón se define por la velocidad de grupo de las correspondientes ondas clásicas, es decir,  $v = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$ . Esta fórmula se puede escribir también en la forma

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\epsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}} \quad (65.11)$$

completamente análoga a la relación ordinaria entre la energía, el impulso y la velocidad de las partículas.

Todo lo dicho antes acerca de la dependencia entre la frecuencia y el vector de onda se aplica por completo a la dependencia entre la energía de los fonones y su cuasiimpulso. En particular, la función  $\epsilon = \epsilon(\mathbf{p})$  tiene, en general,  $3r$  ramas distintas. Entre ellas figuran tres « especies » de fonones para los que la energía  $\epsilon$  es función homogénea de primer grado de las componentes de  $\mathbf{p}$  para valores suficientemente pequeños del cuasiimpulso. La velocidad de tales fonones cuando  $\mathbf{p}$  es pequeño tiene un valor que depende solamente de la dirección de  $\mathbf{p}$ , pero no de su módulo. Evidentemente, esta velocidad no es sino la correspondiente velocidad del sonido en el cristal.

A la propagación libre de las ondas (65.3) en la aproximación « armónica », corresponde en el modelo cuántico el movimiento libre de los fonones, sin interacción mutua alguna, es decir, sin que « choquen » entre sí. En cambio, en las aproximaciones siguientes aparecen diferentes tipos de procesos de colisión fonón-fonón elásticos e inelásticos. Estas colisiones constituyen precisamente el mecanismo que conduce al establecimiento del equilibrio térmico en el « gas fonónico », es decir, a que se establezca en la red el movimiento térmico de equilibrio.

En la colisión de dos (o más) fonones debe cumplirse la ley de conservación de la energía y también la ley de conservación del cuasiimpulso. Esta última, sin embargo, exige la conservación de la suma de los cuasiimpulso de los fonones que chocan tan sólo salvo la adición de un vector cualquiera de la forma  $2\pi\hbar\mathbf{b}$ , lo que procede de la falta de univocidad del propio cuasiimpulso. De esta manera, los cuasiimpulso de dos fonones antes ( $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ ) y después ( $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ ) de la colisión deben estar ligados por una relación de la forma

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 + 2\pi\hbar\mathbf{b}. \quad (65.12)$$

En la red pueden excitarse a la vez tantos fonones idénticos cuantos se quiera. Con otras palabras, en cada estado cuántico de fonones se puede encontrar un número cualquiera de ellos. Esto significa que el gas de fonones obedece a la estadística de Bose. Dado que, además, el número total de « partículas » en este gas no es un número dado, sino que viene determinado por las condiciones de equilibrio, su potencial químico es igual a cero (véase § 60). Por lo tanto, el número medio de fonones en un estado cuántico dado (con cuasiimpulso  $\mathbf{p}$  y energía  $\epsilon$ ) se determina, en el equilibrio térmico, por la función de Planck

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\epsilon(\mathbf{p})/T} - 1}. \quad (65.13)$$

Obsérvese que a altas temperaturas ( $T \gg \epsilon$ ) esta expresión se transforma en

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = T/\epsilon \quad (65.14)$$

es decir, el número de fonones en el estado dado es proporcional a la temperatura.

Mediante el concepto de fonones se pueden describir los estados de no equilibrio de un sólido de manera análoga a como se procede en el caso de un gas perfecto. Cada estado macroscópico de no equilibrio de un sólido se define así por una distribución de no equilibrio de los fonones entre sus estados cuánticos. La entropía del cuerpo en este estado se puede calcular mediante las fórmulas obtenidas en el § 54 (para un gas de Bose). En particular, en el caso en que en cada estado se tiene un gran número de fonones, la entropía es igual a

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}$$

donde  $N_j$  es el número de fonones en el grupo de  $G_j$  estados próximos [véase (54.8)]. Este caso corresponde a altas temperaturas ( $T \gg \Theta$ ).

Escribamos esta fórmula reduciéndola a una integral, lo que corresponde al modelo ondulatorio clásico de las vibraciones térmicas. El número de estados de fonón (de cada una de las  $3r$  « especies »), que « se asocia » al intervalo  $dk_x dk_y dk_z$  de valores del vector de onda y al elemento  $dV$  de volumen espacial, es

$$d\tau = \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{dk_x dk_y dk_z dV}{(2\pi)^3}$$

Sea  $U(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d\tau$  la energía de las vibraciones térmicas con vectores de onda en  $dk_x dk_y dk_z$  y en el volumen espacial  $dV$ . El correspondiente número de fonones es

$$\frac{U(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega(\mathbf{k})} d\tau.$$

Substituyendo estas expresiones en vez de  $G_j$  y  $N_j$  y pasando a la integración, se obtiene la fórmula siguiente para la entropía de un sólido con una distribución dada de no equilibrio de la energía en el espectro de las vibraciones térmicas:

$$S = k \sum \int \ln \frac{eU(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega(\mathbf{k})} d\tau. \quad (65.15)$$

La suma se extiende a las  $3r$  ramas de la función  $\omega(\mathbf{k})$ .

## § 66. El líquido cuántico. Espectro de tipo Bose

En contraste con los gases y los sólidos, los líquidos no permiten un cálculo general de las magnitudes termodinámicas, ni aun tan sólo de su dependencia respecto de la temperatura. La causa de ello consiste en la existencia de una fuerte

interacción entre las moléculas de un líquido, acompañada a la vez de la falta en él de aquellas vibraciones pequeñas que imprimen simplicidad al movimiento térmico en el caso de los cuerpos sólidos. El carácter fuerte de la interacción molecular hace que sea esencial para el cálculo de las magnitudes termodinámicas el conocimiento de la ley particular de interacción, ley que es distinta para líquidos distintos.

Sin embargo, es posible un estudio teórico general de los líquidos cuando las temperaturas son próximas al cero absoluto \*. Esta cuestión posee un importante interés fundamental, aunque de hecho existe en la naturaleza una sola substancia — el helio — que puede permanecer líquida hasta llegar al cero absoluto. En relación con esto, recordemos (véase § 61) que, según la mecánica clásica, todos los cuerpos deberían ser sólidos a la temperatura del cero absoluto; el helio, en cambio, gracias a que la interacción entre sus átomos es particularmente débil, se conserva líquido hasta llegar a temperaturas a las que comienzan a cobrar importancia los efectos cuánticos (*líquido cuántico*), después de lo cual no tiene ya por qué ocurrir la solidificación.

El cálculo de las magnitudes termodinámicas exige conocer el espectro de los niveles del cuerpo en cuestión. Hay que subrayar que en el caso de un sistema de partículas que interactúan fuertemente, como en un líquido cuántico, sólo cabe considerar los niveles que corresponden a los estados estacionarios cuánticos de todo el líquido en conjunto, y en ningún caso los estados de los átomos individuales. Al calcular la suma estadística para temperaturas próximas al cero absoluto, hay que tener en cuenta solamente niveles de energía del líquido débilmente excitados, es decir, niveles que no se encuentran muy por encima del nivel normal.

El siguiente hecho es fundamental para todas las consideraciones que siguen. Cualquier estado excitado débilmente de un cuerpo macroscópico se puede considerar, en mecánica cuántica, como un conjunto de *excitaciones elementales* individuales. Estas excitaciones elementales se comportan como un cierto tipo de *cuasipartículas*, que se mueven en el volumen ocupado por el cuerpo y que poseen determinadas energías e impulsos. Mientras el número de excitaciones elementales es suficientemente pequeño, estas cuasipartículas no « interactúan » entre sí (es decir, sus energías se componen, simplemente, de manera aditiva), de modo que podemos considerar el conjunto que forman como un gas perfecto. Subrayaremos una vez más que el concepto de excitaciones elementales surge como un método de descripción cuántica del movimiento colectivo de los átomos del líquido y que en modo alguno cabe identificarlas con los átomos o moléculas individuales.

Los fonones, estudiados en el párrafo anterior, que describen los estados de un cristal cuyos átomos ejecutan pequeñas oscilaciones en torno de posiciones de equilibrio, ofrecen un ejemplo de cuasipartículas.

Uno de los tipos posibles de espectro energético de los estados de un líquido cuántico débilmente excitados (espectro de « tipo Bose ») se caracteriza por el hecho de que las excitaciones elementales pueden aparecer o desaparecer una a una. Pero

---

\* Los resultados expuestos en los §§ 66-68 se deben a L. LANDAU.

el momento cinético de cualquier sistema cuántico (en el presente caso, de todo el líquido) puede experimentar variaciones que corresponden solamente a números enteros. Por consiguiente, las excitaciones elementales que aparecen una a una deben poseer momentos cinéticos enteros y, en consecuencia, obedecer a la estadística de Bose. Todo líquido constituido por átomos que obedecen a la estadística de Bose ha de presentar un espectro de este tipo.

La característica más importante de las cuasipartículas es su ley de dispersión — la dependencia de su energía respecto del impulso. En un espectro del tipo considerado, las excitaciones elementales con impulsos  $p$  pequeños (es decir, con grandes longitudes de onda  $\hbar/p$ ) corresponden a las ondas acústicas ordinarias en un líquido, es decir, son fonones. Esto significa que la energía de esas excitaciones elementales es función lineal del impulso:

$$\epsilon = up, \quad (66.1)$$

donde  $u$  es la velocidad del sonido en el líquido. Es necesario subrayar que el impulso de una excitación elemental en un líquido es un impulso en sentido estricto, y no un cuasiimpulso como en el caso del fonón en la red cristalina periódica de un sólido.

A medida que aumenta el impulso, la curva  $\epsilon = \epsilon(p)$  se aparta, naturalmente, de la dependencia lineal; su marcha ulterior depende de la ley particular de interacción de las moléculas del líquido y no se puede determinar, por lo tanto, de manera general. Hay que tener presente que, para impulsos suficientemente grandes, la función  $\epsilon(p)$  no puede existir en absoluto, ya que las excitaciones elementales con impulsos demasiado grandes son inestables y se descomponen en un cierto número de excitaciones con impulsos (y energías) menores \*.

El conocimiento de la ley de dependencia  $\epsilon(p)$  para valores  $p$  pequeños permite calcular las magnitudes termodinámicas de un líquido para aquellas temperaturas, próximas al cero absoluto, a las que prácticamente todas las excitaciones individuales que se tienen en el líquido poseen pequeñas energías, es decir, son fonones. Las fórmulas correspondientes se pueden escribir sin necesidad de cálculos especiales utilizando directamente las expresiones obtenidas en el § 61 para las magnitudes termodinámicas de un sólido a bajas temperaturas. La única diferencia consiste en que, en vez de las tres direcciones posibles de polarización de las ondas acústicas en un sólido (una longitudinal y dos transversales), en un líquido existe solamente una (la longitudinal); por ello, todas las expresiones para las magnitudes termodinámicas deben dividirse por tres. Así, para la energía libre de un líquido enemos

$$F = F_0 - V \frac{\pi^2 T^4}{90(\hbar u)^3} \quad (66.2)$$

\* Las propiedades del espectro cerca del « punto terminal » de la curva  $\epsilon = \epsilon(p)$  han sido investigadas por L. P. PITAEVSKI (ZhETF, 36, 1168 (1959)).

donde  $F_0$  es la energía libre del líquido en el cero absoluto. La energía del líquido es igual a

$$E = E_0 + V \frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar u)^3}, \quad (66.3)$$

y la capacidad calorífica

$$C = V \frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar u)^3}; \quad (66.4)$$

ésta es proporcional al cubo de la temperatura.

Un espectro energético del tipo considerado lo presenta el helio líquido (isótopo  $\text{He}^4$ ). El análisis de los datos experimentales acerca de sus magnitudes características muestra que éstas se pueden representar por completo mediante una ley de dispersión de las excitaciones elementales de la forma indicada en la fig. 8: después de un crecimiento inicial lineal, la función  $\epsilon(p)$  alcanza un máximo, decrece luego, y para un cierto valor del impulso  $p_0$  pasa por un mínimo \*. En el equilibrio térmico, la mayor parte de las excitaciones elementales en un líquido posee energías en un dominio próximo a los mínimos de la función  $\epsilon(p)$ , es decir, en la región de valores pequeños de  $\epsilon$  (cerca de  $\epsilon = 0$ ) y en un dominio próximo al valor  $\epsilon(p_0)$ . Por ello precisamente estos dominios poseen una particular importancia. Cerca del punto  $p = p_0$  la función  $\epsilon(p)$  se puede desarrollar en potencias de la diferencia  $p - p_0$ . No hay término lineal en el desarrollo, y, salvo términos de tercer orden, tenemos

$$\epsilon = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu} \quad (66.5)$$

donde  $\Delta = \epsilon(p_0)$  y  $\mu$  son constantes. Las cuasipartículas de este tipo se llaman rotones \*\*

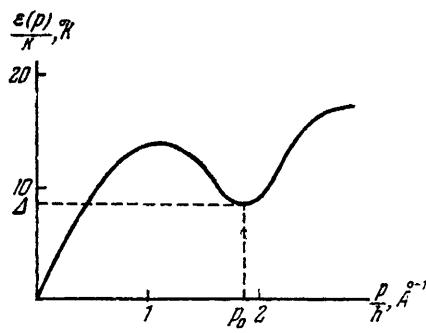


FIG. 8

\* Una teoría cualitativa de un espectro de este tipo se debe a R. FEYNMAN (véase Phys. Rev. 74, 262 (1954), y también a R. P. PITAEVSKII, ZhETF, 31, 536 (1956)].

\*\* Este nombre especial no presupone, naturalmente, una diferencia de principio entre fonones y rotones. Unos y otros corresponden, simplemente, a segmentos distintos de una misma curva entre los que existe una transición continua.

Los valores empíricos de las constantes  $\Delta$ ,  $p_0$ ,  $\mu$  son los siguientes:

$$\Delta = 8,5^\circ \text{ K}, \quad \frac{p^0}{\hbar} = 1,9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}, \quad \mu = 0,16 m_{\text{He}}$$

( $m_{\text{He}}$  es la masa del átomo He<sup>4</sup>).

Dado que la energía de un rotón contiene siempre la cantidad  $\Delta$ , que es grande comparada con  $T$ , — a temperaturas suficientemente bajas para que se pueda hablar de un «gas de rotones» — es posible describir este gas mediante la distribución de Boltzmann en vez de la de Bose. De acuerdo con esto, para calcular la parte «rotónica» de las magnitudes termodinámicas del helio líquido partiremos de la fórmula (41.5), según la cual

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\epsilon/T} d^3p.$$

El número  $N$  de partículas en un gas de rotones no es un número dado, sino que se determina por la condición de que sea mínima la energía libre. Igualando  $\partial F/\partial N$  a cero, encontramos para el número de rotones

$$N_r = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\epsilon/T} d^3p.$$

El correspondiente valor de la energía libre es

$$F_r = -\frac{VT}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\epsilon/T} d^3p.$$

En estas fórmulas hay que substituir (66.5). Dado que  $p^2 \gg \mu T$ , al integrar respecto de  $p$  se puede sacar fuera de la integral el factor  $p^2$  substituyéndolo, con aproximación suficiente, por  $p_0^2$ . En la integración de la exponencial se puede extender el intervalo de integración de  $-\infty$  a  $+\infty$ . En definitiva obtendremos:

$$N_r = \frac{2(\mu T)^{1/2} p_0^2 V}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} e^{-\Delta/T} \quad (66.6)$$

$$F_r = -TN_r$$

De aquí se sigue que la contribución de los rotones a la entropía y a la capacidad calorífica es igual, respectivamente, a

$$S_r = N_r \left( \frac{3}{2} + \frac{\Delta}{T} \right) \quad (66.7)$$

$$C_r = N_r \left[ \frac{3}{4} + \frac{\Delta}{T} + \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \right]$$

Vemos así que la dependencia de la parte rotónica de las magnitudes termodinámicas con relación a la temperatura es esencialmente exponencial. Por ello, para temperaturas suficientemente bajas (para el helio líquido, inferiores a unos 0,8° K aproximadamente) la parte rotónica es menor que la fonónica, mientras que para temperaturas más elevadas cambia la situación y la contribución de los rotones supera a la fonónica.

### § 67. Superfluidez

Un líquido cuántico con un espectro energético del tipo que acabamos de describir debe poseer una notable propiedad, la de la superfluidez, es decir, la propiedad de fluir por capilares o rendijas estrechos sin que se manifieste la viscosidad\*. Comenzaremos por considerar un líquido en el cero absoluto; a esta temperatura el líquido se encuentra en su estado normal, no excitado.

Consideremos un líquido que fluye por un capilar con velocidad constante  $v$ . La existencia de viscosidad se manifestaría en que, debido al roce con la pared del tubo y al roce dentro del propio líquido, tendría lugar una disipación de su energía cinética y una gradual disminución del flujo.

En nuestro caso, es preferible referir la corriente a un sistema de coordenadas que se mueve junto con el líquido. En este sistema el helio se encuentra en reposo y las paredes del capilar se mueven con velocidad ( $-v$ ). Cuando existe viscosidad, también el helio en reposo debe comenzar a moverse. Es físicamente evidente que el arrastre del líquido por las paredes del tubo no puede conducir desde un buen principio a un movimiento del líquido como un todo. La aparición del movimiento debe iniciarse mediante una excitación gradual de los movimientos internos, es decir, con la aparición de excitaciones elementales en el líquido.

Supongamos que en el líquido aparece una excitación elemental con impulso  $p$  y energía  $\epsilon(p)$ . Entonces la energía  $E_0$  del líquido (en el sistema de coordenadas en el que se encontraba inicialmente en reposo) pasa a ser igual a la energía  $\epsilon$  de esta excitación, y su impulso  $P_0$ , igual al impulso  $p$ . Pasemos ahora al sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo el capilar. Según las fórmulas de transformación de la energía y del impulso, conocidas por mecánica, para la energía  $E$  y el impulso  $P$  del líquido en este sistema tenemos:

$$E = E_0 + P_0 v + \frac{Mv^2}{2}, \quad P = P_0 + Mv, \quad (67.1)$$

donde  $M$  es la masa del líquido. Substituyendo  $\epsilon$  en vez de  $E_0$ ,  $P_0$ , escribiremos:

$$E = \epsilon + p \cdot v + \frac{Mv^2}{2}.$$

---

\* Este fenómeno fue descubierto en el helio líquido (helio II) por P. L. KAPITSA (1938).

El término  $\frac{1}{2}Mv^2$  representa la energía cinética inicial del líquido que fluye; la expresión  $\epsilon + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$  es el cambio de energía debido a la aparición de la excitación. Este cambio debe ser negativo, dado que la energía del líquido que se mueve ha de disminuir:

$$\epsilon + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} < 0.$$

Para un valor dado de  $p$ , la cantidad que aparece en el primer miembro de la desigualdad alcanza su valor mínimo cuando  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{v}$  son antiparalelos; por consiguiente, en cualquier caso debe ser  $\epsilon - pv < 0$ , es decir,

$$v > \frac{\epsilon}{p}. \quad (67.2)$$

Esta desigualdad ha de cumplirse cualesquiera que sean los valores del impulso  $p$  de la excitación elemental. Por consiguiente, la condición definitiva para que sea posible la aparición de excitaciones en un líquido que se mueve en un capilar se obtiene hallando el mínimo de la magnitud  $\epsilon/p$ . La razón  $\epsilon/p$  es, geométricamente, la pendiente de la recta trazada desde el origen de coordenadas (en el plano  $p, \epsilon$ ) a un punto de la curva  $\epsilon = \epsilon(p)$ . Su valor mínimo viene determinado, evidentemente, por el punto en el que la recta trazada por el origen de coordenadas es tangente a la curva. Si este valor mínimo es diferente de cero, para velocidades no suficientemente grandes de la corriente no podrán aparecer excitaciones en el líquido. Esto significa que su corriente no perderá velocidad, es decir, el líquido presentará el fenómeno de la superfluidez.

La condición obtenida para que exista superfluidez se reduce, en esencia, a exigir que la curva  $\epsilon = \epsilon(p)$  no sea tangente al eje de abcisas en el propio origen de coordenadas (prescindiendo de la posibilidad, poco probable, de que sea tangente a este eje en algún otro punto). Por consiguiente, en esencia cualquier espectro en el que las excitaciones suficientemente pequeñas son fonones conduce a la superfluidez.

Consideremos ahora este mismo líquido a una temperatura distinta del cero absoluto (aunque próxima a él). En este caso, el líquido no se encuentra en el estado fundamental — contiene excitaciones. El análisis realizado más arriba conserva, de suyo, su validez, ya que no se utilizó en él directamente el hecho de que el líquido se encontraba inicialmente en su estado fundamental. El movimiento del líquido respecto de las paredes del tubo no puede conducir, igual que antes, a la aparición en él de nuevas excitaciones elementales cuando se cumple la condición indicada. Sin embargo, es necesario aclarar cómo se manifestará la presencia de excitaciones ya existentes en el líquido.

Para ello efectuemos los siguientes cálculos. Imaginemos que el «gas de cuasipartículas» se mueve en conjunto respecto del líquido en una translación de velocidad  $\mathbf{v}$ . La función distribución de un gas que se mueve como un todo se obtiene

a partir de la función distribución  $n(\epsilon)$  del gas en reposo substituyendo la energía  $\epsilon$  de una partícula por la cantidad  $\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ , donde  $\mathbf{p}$  es el impulso de la partícula \*. Por consiguiente, el impulso total del gas (referido a la unidad de volumen) será:

$$\mathbf{P} = \int \mathbf{p} n(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) d^3 p$$

Supongamos que la velocidad  $\mathbf{v}$  es pequeña y desarrollemos el integrando en potencias de  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ . El término de grado cero desaparece al integrar respecto de las direcciones del vector  $\mathbf{p}$  y queda:

$$\mathbf{P} = - \int \mathbf{p} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d^3 p$$

Efectuando la integración respecto de las direcciones de  $\mathbf{p}$ , obtendremos:

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^4 \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} dp. \quad (67.3)$$

Para los fonones es  $\epsilon = up$  \*\* y, efectuando la integración por partes, se halla:

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v} \frac{4\pi}{3u} \int_0^\infty p^4 \frac{dn(p)}{dp} dp = \mathbf{v} \frac{16\pi}{3u} \int_0^\infty p^3 n(p) dp.$$

\* Para un gas ordinario este hecho es consecuencia inmediata del principio de relatividad de Galileo y se demuestra, simplemente, pasando de un sistema de coordenadas a otro. En el presente caso, sin embargo, este razonamiento no es directamente aplicable, ya que el «gas de cuasipartículas» se mueve, no en el vacío, sino «a través del líquido». Con todo, aquella afirmación sigue siendo válida, como resulta de las siguientes consideraciones. Supongamos que el gas de excitaciones se mueve respecto del líquido con velocidad  $v$  (sistema  $K$ ). Según la fórmula de transformación (67.1), la energía  $E$  del líquido en el sistema  $K$  está ligada con la energía  $E_0$  en un sistema en el que aquél está en reposo (sistema  $K_0$ ) por la relación

$$E = E_0 - \mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2}.$$

Supongamos que en el líquido aparece una excitación elemental con energía  $\epsilon(p)$  (en el sistema  $K_0$ ). La energía adicional del líquido en el sistema  $K$  será entonces  $\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$  con lo que queda demostrada la proposición enunciada.

\*\* Para los fonones la función  $n(\epsilon)$  es la función distribución de Bose con potencial químico igual a cero. En consecuencia,  $n(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v})$  es proporcional a la expresión

$$n(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v})/T} - 1}.$$

Hay que hacer notar el hecho de que la condición de superfluidez ( $v < \epsilon/p$ ) coincide precisamente con la condición que permite afirmar que esta expresión es positiva y finita para todas las energías.

Pero la integral

$$\int_0^{\infty} upn(p) \cdot 4\pi p^2 dp = \int \epsilon n(\epsilon) d^3 p$$

no es sino la energía  $E_f$  de la unidad de volumen del gas de fonones, de modo que finalmente se tiene:

$$P = v \frac{4E_f}{3u^2}. \quad (67.4)$$

Vemos, ante todo, que el movimiento del gas de cuasipartículas va acompañado del transporte de una cierta masa: la masa efectiva de la unidad de volumen del gas viene determinada por el coeficiente de proporcionalidad entre el impulso  $P$  y la velocidad  $v$  en (67.3) o en (67.4). Por otra parte, cuando un líquido fluye, digamos, por un capilar, nada impide a las « partículas » de este gas el chocar con las paredes del tubo e intercambiar impulso con ellas. En último término, el gas de excitaciones se detendrá, como ocurriría con cualquier gas ordinario que fluye por un capilar.

De esta manera, llegamos al siguiente resultado fundamental. A temperaturas diferentes de cero, una parte de la masa del líquido se comportará como un líquido viscoso normal, « que se adhiere » en su movimiento a las paredes del recipiente; la parte restante de masa, en cambio, se comportará como un líquido superfluidio carente de viscosidad. En todo esto es muy importante el hecho de que entre estas dos partes de la masa del líquido, que se mueven « una a través de la otra », no hay « rozamiento », es decir, no hay entre ellas transferencia de impulso. En efecto, la propia existencia de este tipo de movimiento mutuo de una parte de la masa del líquido respecto de la otra se ha deducido considerando el equilibrio estadístico en un gas de excitaciones que se mueve uniformemente. Pero si un movimiento relativo cualquiera puede tener lugar en un estado de equilibrio térmico, esto significa que dicho movimiento no va acompañado de rozamiento.

Hay que subrayar que el hecho de considerar el líquido como una « mezcla » de sus « partes » normal y superfluida no es más que una manera de hablar, cómoda para describir los fenómenos que ocurren en un líquido cuántico. Como cualquier descripción de los fenómenos cuánticos en términos clásicos, no es del todo adecuada. En realidad, hay que decir que en un líquido cuántico pueden existir simultáneamente dos movimientos, cada uno de los cuales está ligado a su « masa efectiva » (de modo que la suma de ambas masas es igual a la masa real total del líquido). Uno de estos movimientos es « normal », es decir, posee las mismas propiedades que el movimiento de un líquido viscoso ordinario; el otro, en cambio, es « superfluido ». Ambos movimientos se producen sin cesión de impulso del uno al otro. Hay que insistir particularmente en que no existe aquí ninguna división real de las partículas del líquido en superfluidas y normales. En cierto sentido cabe hablar de masas

superfluida y normal del líquido, pero esto en modo alguno significa que sea posible una descomposición real del mismo en dos partes \*.

La fórmula (67.4) determina la parte normal de la masa del líquido cuando las temperaturas son tan bajas que todas las excitaciones elementales se pueden considerar como fonones. Substituyendo para la energía del gas fonónico la expresión (66.3), se encuentra para la parte normal  $\varrho_n$  de la densidad del líquido:

$$\varrho_n = \frac{2\pi^2}{45\hbar^3 u^5} T^4. \quad (67.5)$$

Para calcular la parte rotónica de  $\varrho_n$ , observemos que, puesto que los rotones se pueden describir por la distribución de Boltzmann, se tiene  $\partial n/\partial e = -n/T$  y de (67.3) resulta:

$$(\varrho_n)_r = \frac{4\pi}{3T(2\pi\hbar)^3} \int p^4 n \, dp = \frac{1}{3T} \int \frac{p^2 n \, d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\overline{p^2}}{3T} \frac{N_r}{V}.$$

Dado que  $p_0^2 \gg \mu T$ , con precisión suficiente cabe hacer  $\overline{p^2} = p_0^2$ ; substituyendo también (66.6) en vez de  $N_r$ , se halla finalmente:

$$(\varrho_n)_r = \frac{p_0^2 N_r}{3TV} = \frac{2\mu^{1/2} p_0^4}{3(2\pi)^{3/2} T^{1/2} \hbar^3} e^{-\Delta/T}. \quad (67.6)$$

La parte rotónica  $\varrho_n$  es comparable con la asociada a los fonones aproximadamente a los  $0,6^\circ K$ , y para temperaturas más elevadas pasa a ser la parte predominante.

A medida que aumenta la temperatura, una parte cada vez mayor de la masa del líquido se convierte en normal. En el punto en que llega a ser normal toda la masa del líquido, desaparece por completo la propiedad de superfluidez. Este es el llamado punto  $\lambda$  del líquido ( $2,19^\circ K$  para el helio) y es un punto de cambio de fases de segunda especie.

La parte de la curva  $\varrho_n(T)$  cerca del punto  $\lambda$  no puede calcularse, claro está, exactamente. Pero teniendo en cuenta el rápido crecimiento de  $\varrho_n$  según (67.6), cabe esperar que se pueda obtener aproximadamente la temperatura del punto  $\lambda$  utilizando esta fórmula y haciendo en ella  $\varrho_n/\varrho = 1$ . Este cálculo da el valor  $2,8^\circ K$ , bastante de acuerdo con el valor experimental.

Un cambio de fase de segunda especie está siempre ligado con la aparición o la desaparición de alguna propiedad cualitativa (véase § 137). En el caso del punto  $\lambda$  del helio líquido, esta variación se puede describir de manera macroscópica como aparición o desaparición de la componente superfluida del líquido. Desde un punto de vista más profundo, microscópico, se trata realmente de determinadas propie-

\* Acerca de las propiedades hidrodinámicas de un líquido superfluido, véase *Mecánica de los medios continuos*, cap. 14.

dades de la matriz densidad de los átomos del cuerpo en la representación de coordenadas. Esta matriz  $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  se define por la integral

$$\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}', q) \Psi(\mathbf{r}, q) dq,$$

donde  $\Psi(\mathbf{r}, q)$  es la función de onda del cuerpo,  $\mathbf{r}$  representa el vector posición de una partícula y  $q$  el conjunto de las coordenadas de todas las demás partículas; la integración se efectúa respecto de éstas. Para un cuerpo isótropo (un líquido) la matriz densidad depende solamente de la diferencia de coordenadas  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ . Para los líquidos ordinarios el valor de  $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  tiende a cero cuando la distancia  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$  tiende a infinito. Para un líquido superfluido, en cambio, este límite es diferente de cero.

Las componentes de Fourier de la matriz densidad, es decir, las integrales de la forma

$$\int \varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} d^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \quad (67.7)$$

coinciden, salvo un factor constante, con la expresión

$$\iint |\Psi(\mathbf{r}, q) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dV|^2 dq,$$

es decir, determinan la distribución de probabilidades de los diferentes valores del impulso  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  de una partícula. Si  $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \rightarrow 0$  para  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \rightarrow \infty$ , la densidad de probabilidad (en el espacio- $\mathbf{p}$ ) se mantiene finita cuando  $\mathbf{p} \rightarrow 0$ . En cambio, si  $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  tiene un valor finito  $\varrho_\infty$  en el infinito, el valor de la integral (67.7) para  $\mathbf{p} \rightarrow 0$  tiende a infinito [la integral es igual a  $(2\pi)^3 \varrho_\infty \delta(\mathbf{k})$ ]. Esto corresponde a una probabilidad finita de que la partícula tenga un impulso igual a cero (obsérvese, sea dicho de paso, que  $\varrho_\infty$ , que determina esta probabilidad, debe ser una cantidad positiva).

Así, pues, la propiedad indicada de la matriz densidad equivale a afirmar que en un líquido superfluido, a diferencia de uno que no lo es, hay un número finito de partículas cuyo impulso es igual a cero. Para evitar confusiones, sin embargo, subrayaremos que es del todo imposible identificar el conjunto de estas partículas con la «parte superfluida» del líquido. Incluso dejando a un lado el que esta identificación no se podría fundamentar, se ve ya que no es correcta por el hecho de que en el cero absoluto toda la masa del líquido es superfluida, mientras que no todas las partículas, ni con mucho, tienen un impulso igual a cero \*.

---

\* Todas estas propiedades de la función distribución de las partículas resultan patentes en el modelo, que se estudia más adelante (§ 78), de un gas de Bose cuasiperfecto a temperaturas próximas a la nula, temperaturas a las que con seguridad es «superfluido».

### § 68. El líquido cuántico. Espectro de tipo Fermi

Hicimos ya observar en el § 66 que todo líquido cuántico constituido por partículas de spin entero debe poseer un espectro de tipo Bose. En cambio, un líquido formado por partículas de spin semientero puede poseer también un espectro de otro tipo (que se puede llamar de *tipo Fermi*); tal es el isótopo de helio  $\text{He}^3$  líquido. Sin embargo, hay que subrayar que un espectro de este tipo no puede ser una propiedad universal de los líquidos formados por partículas de spin semientero. El tipo de espectro depende también del carácter particular de la interacción entre átomos. El sencillo razonamiento que sigue hace evidente esta circunstancia: si la interacción es tal que, como resultado de la misma, los átomos tienden a asociarse formando pares, obtendríamos en el límite un líquido molecular constituido por moléculas de spin entero y que, por ello, poseería un espectro de tipo Bose.

El espectro energético de un líquido cuántico de tipo Fermi se construye, en cierto sentido, de manera análoga al espectro de un gas de Fermi perfecto. El estado fundamental de este último corresponde al caso en que todos los estados cuánticos individuales de las partículas, con impulsos desde cero a un cierto impulso  $p_0$ , están ocupados. Los estados excitados del gas surgen cuando una partícula pasa de un estado de la zona ocupada a un estado cualquiera con  $p > p_0$ .

En un líquido, claro está, no existen estados cuánticos para las partículas individuales. Sin embargo, el punto de partida para la construcción de un espectro de este tipo consiste en postular que la clasificación de los niveles de energía se conserva invariable al «conectar» gradualmente la interacción entre átomos, es decir, al pasar del gas al líquido. En esta clasificación, las excitaciones elementales, cuyo número coincide con el número de átomos y que obedecen a la estadística de Fermi, representan el papel de partículas del gas.

Cada una de estas cuasipartículas posee un determinado impulso (más adelante volveremos aun a la cuestión que plantea la validez de esta hipótesis). Sea  $n(p)$  su función distribución según los impulsos. El principio de la clasificación que hemos recordado más arriba consiste en suponer que dar esta función determina únicamente la energía  $E$  del líquido y que el estado fundamental corresponde a la función distribución en la que están ocupados todos los estados de las cuasipartículas con valor absoluto del impulso comprendido en un determinado intervalo finito de valores. En el caso más simple, y a la vez más natural, esta zona se extiende, como en un gas, de cero hasta un determinado valor límite  $p_0$  (esfera en el espacio de impulsos) \*. Con otras palabras, al estado fundamental corresponde una función distribución «en escalón» de las cuasipartículas, cuyo salto se produce en el valor  $p = p_0$ . La cantidad  $p_0$  está ligada con la densidad del líquido (con el número de partículas por unidad de volumen) por la misma fórmula que en el caso de un gas.

\* En principio, podría ser posible el caso en que, en la transición gradual del gas al líquido, apareciera una «cavidad» dentro de esta esfera, es decir, que al estado normal correspondiera la ocupación de todos los estados con impulsos cuyos valores absolutos se encuentran en un intervalo definido por dos valores finitos no nulos.

Es muy importante subrayar que la energía total de un líquido  $E$  en ningún caso se reduce a la suma de las energías  $\epsilon$  de las cuasipartículas. Con otras palabras,  $E$  es una funcional de la función distribución de forma general, funcional que no se reduce a una integral  $\int n \epsilon d\tau$  (como ocurría en el caso de un gas, en el que las cuasipartículas coincidían con las partículas reales).

Dado que el concepto primario es el de  $E$ , se plantea la cuestión de cómo se debe definir la energía  $\epsilon$  de una cuasipartícula.

Normalicemos la función distribución por la condición

$$\int n d\tau = N/V \quad (68.1)$$

donde  $N$  es el número de partículas en el volumen  $V$  del líquido y  $d\tau$  designa aquí la cantidad  $d^3p(2\pi\hbar)^3$  (esta condición se precisará más en lo que sigue). La variación de  $E$  correspondiente a una variación infinitesimal de la función distribución puede escribirse en la forma

$$\frac{\delta E}{V} = \int \epsilon \delta n d\tau. \quad (68.2)$$

La cantidad  $\epsilon$  es la derivada variacional de la energía respecto de la función distribución. Corresponde a la variación de energía del sistema cuando se añade una cuasipartícula con impulso  $p$ , y es precisamente esta cantidad la que representa el papel de función de Hamilton de la cuasipartícula en el campo de las demás partículas. La energía  $\epsilon$  es también una funcional de la función distribución, es decir, la forma de la función  $\epsilon(p)$  viene determinada por la distribución de todas las cuasipartículas en el líquido.

Observemos en relación con esto que una excitación elemental, en el tipo de espectros que consideramos, se puede interpretar, en cierto sentido, como un átomo en el campo autoconsistente de otros átomos. Esta autoconsistencia no debe entenderse, sin embargo, en el sentido habitual en mecánica cuántica. Aquí posee un carácter más profundo; en el hamiltoniano del átomo no sólo se tiene en cuenta la influencia de las partículas que lo rodean sobre la energía potencial, sino que se cambia la dependencia del operador de energía cinética con respecto al operador de impulso.

Es fácil ver que la función distribución de las cuasipartículas posee (en el equilibrio) la forma de una distribución ordinaria de Fermi en la que el papel de energía de la partícula está representado por la magnitud  $\epsilon$  definida de acuerdo con (68.2). En efecto, teniendo en cuenta la coincidencia de las propiedades clasificadoras de los niveles de energía del líquido y de un gas de Fermi perfecto, la entropía del líquido se determina por la misma expresión combinatoria

$$S = - \int \{n \ln n + (1-n) \ln (1-n)\} d\tau. \quad (68.3)$$

que en el caso de un gas [cf. (54.3)]. Variando esta expresión con las condiciones adicionales de que sea constante el número total de partículas y la energía total [la variación de esta última viene dada por la fórmula (68.2)], obtenemos la distribución buscada

$$n = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1}. \quad (68.4)$$

Sin embargo, hay que subrayar que a pesar de la analogía formal de esta expresión con la distribución ordinaria de Fermi, no coincide exactamente con ella, ya que la propia  $\epsilon$  es una funcional de  $n$ , con lo que la fórmula (68.4) representa, rigurosamente hablando, una definición implícita muy complicada de  $n$ .

Hasta aquí hemos prescindido de la existencia de spin en las cuasipartículas. En realidad, todas las magnitudes ( $n$ ,  $\epsilon$ , etc.) son, no sólo funciones del impulso, sino también funciones operador del operador (de la matriz) de spin de las cuasipartículas ( $\hat{s}$ ). Si el líquido se encuentra en equilibrio térmico, es homogéneo e isótropo; la magnitud escalar  $\epsilon$  puede entonces depender tan sólo de argumentos escalares. Por consiguiente, el operador  $\hat{s}$  puede intervenir solamente en la forma de  $\hat{s}^2$  o de  $(\hat{s} \cdot \mathbf{p})^2$  (la primera potencia del producto  $\hat{s} \cdot \mathbf{p}$  es inadmisible, dado que, en virtud del carácter axial del vector de spin, dicho producto es un pseudoescalar, y no un escalar en sentido estricto). Para el spin  $1/2$  tenemos

$$\hat{s}^2 = \mathbb{I}, \quad (\hat{s} \cdot \mathbf{p})^2 = \frac{1}{4}\mathbf{p}^2$$

es decir,  $\hat{s}$  desaparece por completo. Así, pues, en este caso la energía de la cuasipartícula no depende en absoluto del spin.

El hecho de que  $\epsilon$  no dependa del spin significa que todos los niveles de energía de las cuasipartículas son doblemente degenerados. En esencia, decir que una cuasipartícula posee spin es precisamente una expresión del hecho de que existe esta degeneración. En este sentido cabe afirmar que el spin de las cuasipartículas, en este tipo de espectro, es siempre igual a  $1/2$ , con independencia del spin de las auténticas partículas del líquido. En efecto, para un spin cualquiera  $s$  diferente de  $1/2$  los términos de la forma  $(\hat{s} \cdot \mathbf{p})^2$  conducirían al desdoblamiento de los niveles degenerados de orden  $(2s+1)$  en  $1/2(2s+1)$  niveles doblemente degenerados. Con otras palabras, aparecen  $1/2(2s+1)$  ramas distintas de la función  $\epsilon(\mathbf{p})$ , cada una de las cuales corresponde a una cuasipartícula «con spin  $1/2$ ».

Para simplificar la escritura de las fórmulas supondremos en lo que sigue que ninguna magnitud depende del operador de spin. Entonces la existencia de un spin  $1/2$  debe tenerse en cuenta tan sólo mediante la introducción de un factor 2 que incluiremos en la definición de  $d\tau$ :

$$d\tau = 2 \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

La escritura de las fórmulas cuando existe una dependencia del spin varia tan sólo en el sentido de que la integración en el espacio de las fases debe ir acompañada del cálculo de la traza de las funciones matriciales.

Volvamos a la hipótesis hecha al principio de que a cada cuasipartícula se puede atribuir un determinado impulso. La condición que garantiza la validez de esta hipótesis exige que la indeterminación del impulso (ligada con el carácter finito de la longitud del libre camino medio de una cuasipartícula) sea pequeña no solamente comparada con el valor del propio impulso, sino también en comparación con la anchura de la «región fronteriza» de la distribución (en la cual ésta difiere apreciablemente de la función «escalón»). Es fácil ver que esta condición se cumple si la distribución  $n(p)$  difiere de la distribución «escalón» tan sólo en una desviación suficientemente pequeña cerca del impulso límite, es decir, cerca de la superficie de la esfera de Fermi. En efecto, en virtud del principio de Pauli, la dispersión mutua de dos cuasipartículas sólo puede ocurrir en la región fronteriza de la distribución, pasando como resultado de aquélla a estados libres en el mismo dominio. La probabilidad de colisión es, por lo tanto, proporcional al cuadrado de la anchura  $\Delta p$  de dicha región. De acuerdo con esto, es también proporcional a  $(\Delta p)^2$  la indeterminación del impulso vinculada con los procesos de dispersión. De aquí se sigue, claro está, que para un valor suficientemente pequeño de  $\Delta p$  la indeterminación del impulso será pequeña, no sólo comparada con  $p_0$ , sino también en comparación con  $\Delta p$ .

Así, pues, el método que acabamos de exponer es válido solamente para aquellos estados excitados de un líquido que se pueden describir por una función distribución de las cuasipartículas que difiere de la distribución «escalón» solamente en un pequeño dominio en torno de la frontera superior. En particular, para las distribuciones de equilibrio termodinámico son sólo admisibles las temperaturas suficientemente bajas (pequeñas comparadas con la temperatura de degeneración  $T_0$ ). En estas condiciones, es posible, en primera aproximación, substituir en (68.4) la funcional  $\epsilon$  por su valor calculado para la distribución «escalón». Entonces  $\epsilon$  pasa a ser una función completamente determinada del valor del impulso y la fórmula (68.4) se reduce a la distribución ordinaria de Fermi.

De esta manera, la función  $\epsilon(p)$  tiene un significado físico inmediato tan sólo en las proximidades de la superficie de la esfera de Fermi. Desarrollándola aquí en potencias de  $p - p_0$ , tenemos:

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \mu \cong v_0(p - p_0), \quad (68.5)$$

donde

$$v_0 = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right|_{p=p_0} \quad (68.6)$$

es la « velocidad » de las cuasipartículas en dicha superficie  $\dagger$ . En un gas de Fermi perfecto, en el que las cuasipartículas se identifican con las partículas reales, tenemos  $\varepsilon = p^2/2m$ , de modo que  $v_0 = p_0/m$ . Por analogía podemos introducir para un líquido de Fermi la cantidad

$$m^* = p_0/v_0 \quad (68.7)$$

llamándola *masa efectiva de las cuasipartículas* \*\*.

Esta magnitud determina, en particular, la capacidad calorífica del líquido a bajas temperaturas. Viene dada por la misma fórmula (57.6) que en el caso de un gas, en la que hay que escribir  $m^*$  en vez de  $m$ . Esto se sigue de que la expresión (68.3) de la entropía mediante la función distribución es la misma para el líquido y para el gas, al igual que la expresión (68.4) de la función distribución mediante  $\varepsilon$ , y para el cálculo de la integral (68.3) cuentan en esencia solamente los impulsos en torno de  $p_0$ .

Designemos por  $\delta\varepsilon$  la variación de la energía de una cuasipartícula provocada por una pequeña desviación de la función distribución respecto del « escalón ». Dicha variación debe tener la forma de una función lineal

$$\delta\varepsilon(\mathbf{p}) = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \delta n' \, d\tau'. \quad (68.8)$$

La función  $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  es la segunda derivada variacional de  $E$  y, por ello, resulta simétrica respecto de las variables  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{p}'$ . El papel que representa en la teoría de un líquido de Fermi es fundamental. (En la aproximación del gas perfecto es  $f \equiv 0$ .)

La función  $f$  depende, en general, no sólo de los impulsos, sino también de los spins. Si la distribución fundamental es isótropa, la función  $f$  contendrá en general términos de la forma  $\varphi_{ki}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \hat{s}_i \hat{s}_k$ . En particular, la interacción de intercambio de las cuasipartículas conduce a términos de la forma  $\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}'$ . Sin embargo, en lo que sigue supondremos para simplificar que la función  $f$  no depende de los spins.

Si no existe un campo exterior, el impulso del líquido, referido a la unidad de volumen, coincide con la densidad de flujo de masa; este hecho es consecuencia directa del principio de relatividad de Galileo. La velocidad de una cuasipartícula es  $\partial\varepsilon/\partial\mathbf{p}$ , de modo que el flujo de cuasipartículas viene dado por la integral

$$\int n \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}} \, d\tau.$$

$\dagger$  Observemos que un espectro del tipo considerado no admite fenómenos de superfluidez. En los razonamientos del § 67 hay que escribir ahora  $\Delta\varepsilon$  en vez de  $\varepsilon$ , y la desigualdad (67.2),  $v > \Delta\varepsilon/p$ , puede quedar satisfecha para  $v$  cualquiera.

\*\* Para el  $\text{He}^3$  es  $p_0/\hbar \approx 0.8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $m^* = 2.4 m_{\text{He}^3}$ . Obsérvese también que para el  $\text{He}^3$  líquido la aplicabilidad cuantitativa de la teoría expuesta queda limitada a un intervalo de temperaturas que alcanza en total algunas décimas de grado.

Dado que el número de cuasipartículas en el líquido coincide con el número de partículas reales, es claro que para obtener el transporte total de masa por las cuasipartículas hay que multiplicar el flujo de su número por la masa  $m$  de una partícula real. De esta manera obtendremos la siguiente igualdad:

$$\int \mathbf{p}n \, d\tau = \int m \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} n \, d\tau. \quad (68.9)$$

Variando ambos miembros de esta igualdad y utilizando (68.8), se encuentra:

$$\begin{aligned} \int \mathbf{p}\delta n \, d\tau &= m \int \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n \, d\tau + m \int \int \frac{\partial f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}} n \delta n' \, d\tau d\tau' \\ &= m \int \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n \, d\tau - m \int \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial n'}{\partial \mathbf{p}'} \delta n \, d\tau d\tau'. \end{aligned}$$

(en la segunda integral del segundo miembro intercambiamos la notación de las variables de integración y se calcula la integral por partes). Dado que  $\delta n$  es arbitraria, se sigue de aquí:

$$\frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} - \int f \frac{\partial n'}{\partial \mathbf{p}'} \, d\tau'. \quad (68.10)$$

Aplicemos ahora esta relación a los impulsos cerca de la frontera de la distribución de Fermi. Substituyamos al mismo tiempo la función de distribución por la función escalón. Entonces la energía  $\epsilon$  es una función del impulso para la que se puede utilizar la expresión (68.5), y la derivada  $\partial n / \partial \mathbf{p}$  es en esencia una función  $\delta$ :

$$\frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{p} \delta(p - p_0).$$

Esto permite efectuar la integración en (68.10) respecto del valor absoluto del impulso:

$$\int f \frac{\partial n'}{\partial \mathbf{p}'} \frac{2p'^2 \, dp' \, do'}{(2\pi\hbar)^3} = -\frac{2p_0}{(2\pi\hbar)^3} \int f \mathbf{p}'_0 \, do'.$$

En la función  $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  los dos argumentos se toman iguales en valor absoluto a la cantidad  $p_0$ , de modo que  $f$  depende de hecho tan sólo del ángulo  $\theta$  formado por  $\mathbf{p}_0$  y  $\mathbf{p}'_0$ . Substituyendo este resultado en (68.10), multiplicando los dos miembros de esta igualdad por  $\mathbf{p}_0$  y dividiendo luego por  $p_0^2$ , obtendremos la siguiente relación

entre la masa real de las partículas y la masa efectiva de las quasi partículas:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{p_0}{2(2\pi\hbar)^3} 4 \int f \cos \theta d\sigma'. \quad (68.11)$$

Finalmente, calculemos la compresibilidad de un líquido de Fermi (en el cero absoluto) o, lo que es lo mismo, la velocidad del sonido en él, que es igual a la raíz cuadrada de su compresibilidad  $\dagger$ . La densidad del líquido es  $\rho = mN/V$  y el cuadrado de la velocidad del sonido vale

$$u^2 = \frac{\partial P}{\partial(mN/V)} = -\frac{V^2}{mN} \frac{\partial P}{\partial V}.$$

(Para  $T = 0$  es también  $S = 0$ , de forma que no es necesario distinguir entre la compresibilidad isotérmica y la adiabática.) Para calcular esta derivada conviene expresarla en función de la derivada del potencial químico. Dado que esta última depende de  $N$  y  $V$  tan sólo a través de la razón  $N/V$ , tenemos:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{V}{N} \frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{V^2}{N^2} \frac{\partial P}{\partial V}$$

(para  $T = \text{const} = 0$ :  $d\mu = -V dP/N$ ). De esta manera,

$$u^2 = \frac{N}{m} \frac{\partial \mu}{\partial N}. \quad (68.12)$$

Dado que  $\mu = \epsilon(p_0) \equiv \epsilon_0$ , la variación  $\delta\mu$  que resulta de una variación  $\delta N$  del número de partículas es igual a

$$\delta\mu = \int f \delta n' d\tau' + \frac{\partial \epsilon_0}{\partial p_0} \delta p_0. \quad (68.13)$$

El segundo término resulta de que una variación del número total de partículas cambia también el valor del impulso límite:  $\delta N$  y  $\delta p_0$  están ligados por la relación

$$\frac{2 \cdot 4\pi p_0^2 \delta p_0 V}{(2\pi\hbar)^3} = \delta N.$$

La variación  $\delta n'$  difiere apreciablemente de cero solamente para  $p \approx p_0$ , por lo que podemos escribir para la integral en (68.13)

$\dagger$  No hay que perder de vista, sin embargo, que en el cero absoluto el sonido ordinario no podría de hecho propagarse en un líquido de Fermi, ya que su viscosidad crece sin límites para  $T \rightarrow 0$ .

$$\int f \delta n' d\tau' \cong \int f do' \int \delta n' \frac{d\tau'}{4\pi} = \int f do' \frac{\delta N}{4\pi V}.$$

Substituyendo este resultado en (68.13) e introduciendo  $m^*$  de acuerdo con  $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial p_0} = \frac{p_0}{m^*}$ , obtendremos:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{4\pi V} \int f do' + \frac{(2\pi\hbar)^3}{8\pi p_0 m^* V}.$$

Finalmente, reemplazando  $m^*$  por el valor que resulta de (68.11) y multiplicando por

$$\frac{N}{m} = \frac{2 \cdot 4\pi p_0^3}{3(2\pi\hbar)^3} \frac{V}{m}$$

se obtiene finalmente:

$$u^2 = \frac{p_0^2}{3m^2} + \frac{1}{6m} \left( \frac{p_0}{2\pi\hbar} \right)^3 4 \int f(1 - \cos \theta) do'. \quad (68.14)$$

Si la función  $f$  depende de los spins de ambas partículas, el factor 4 ante las integrales en las fórmulas (68.11) y (68.14) debe substituirse por la traza extendida a ambas variables espinoriales.

El tipo de espectro energético de un líquido de Fermi que acabamos de describir puede resultar inestable en determinadas condiciones, en cuyo caso el líquido pasa a un estado caracterizado por un espectro de otro tipo (con una « rendija energética »), en el cual posee la propiedad de superfluidez. A este fenómeno conduce, para temperaturas suficientemente bajas, la existencia de fuerzas de atracción entre los átomos del líquido. Las características del espectro que así se forma se describirán en el § 80 tomando como base un modelo de gas de Fermi con débil atracción entre partículas †.

### § 69. El espectro electrónico de los metales

El concepto de excitaciones elementales es también necesario para describir los espectros electrónicos de los sólidos. Las capas electrónicas de los átomos en un

† Si se disminuye suficientemente la temperatura, este fenómeno (como demostró L. P. PITAEVSKIÍ, 1959) debe en último término producirse también en el  $\text{He}^3$  líquido. La razón de ello consiste en que, en la interacción de los átomos neutros, hay siempre un dominio de distancias (grandes) en la que aquélla tiene el carácter de una atracción (la llamada atracción de Van der Waals, véase *Mecánica cuántica*, § 89).

cristal interactúan fuertemente entre sí, como resultado de lo cual es ya imposible hablar de niveles de energía de los átomos individuales, y sí solamente de niveles para el conjunto de las capas electrónicas de todos los átomos del cuerpo en conjunto. El carácter del espectro electrónico es diferente para tipos distintos de sólidos.

El *líquido electrónico* en un metal normal (no superconductor) tiene un espectro del tipo Fermi considerado en el párrafo anterior. Este espectro se construye, conforme vimos, de manera análoga a como se construye el espectro de un gas de Fermi perfecto. En el presente caso, sin embargo, se trata de electrones que se encuentran en un campo eléctrico exterior creado por los núcleos de los átomos — que consideramos ahora en reposo en sus posiciones de equilibrio (los nudos de la red). Por ello debemos poner en claro primero qué propiedades poseería un «gas perfecto» de electrones que se encuentran en un campo de este tipo, cuestión ésta que se reduce al problema de determinar el comportamiento de un solo electrón en un campo exterior espacialmente periódico (estudiado por primera vez por F. BLOCH, 1929). La periodicidad del campo significa que éste no cambia en una translación determinada por un vector cualquiera de la forma  $\mathbf{a} = s_1 \mathbf{a}_1 + s_2 \mathbf{a}_2 + s_3 \mathbf{a}_3$  (donde  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  son los períodos fundamentales de la red):

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = U(\mathbf{r}). \quad (69.1)$$

Por ello, también la ecuación de Schrödinger, que describe el movimiento del electrón en un campo de esta naturaleza, es invariante respecto de una transformación cualquiera  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$ .

Se sigue de aquí que si  $\psi(\mathbf{r})$  es la función de onda de un estado estacionario cualquiera, también  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})$  es una solución de la ecuación de Schrödinger que describe exactamente el mismo estado del electrón. Esto significa que ambas funciones deben coincidir salvo un factor constante:  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \text{const } \psi(\mathbf{r})$ . Es evidente que la constante debe ser igual en módulo a la unidad; en el caso contrario, repitiendo infinitud de veces el desplazamiento definido por  $\mathbf{a}$  (o por  $-\mathbf{a}$ ), la función de onda tendería a infinito. La forma general de una función que posee dicha propiedad es la siguiente:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (69.2)$$

donde  $\mathbf{k}$  es un vector constante arbitrario (real), y  $u_{n\mathbf{k}}$  una función periódica:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (69.3)$$

Para un valor dado de  $\mathbf{k}$ , la ecuación de Schrödinger posee, en general, una infinitud de soluciones distintas que corresponden a una sucesión discreta infinita de valores de la energía del electrón,  $\epsilon(\mathbf{k})$ , diferentes; el índice  $n$  en  $\psi_{n\mathbf{k}}$  numera estas soluciones. El mismo índice (que con frecuencia se llama número de la *zona energé*-

gética) hay que atribuir también a las diferentes ramas de la función  $\varepsilon = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ .<sup>†</sup>

Todas las funciones  $\psi_{nk}$  con valores diferentes de  $n$  o de  $\mathbf{k}$  son, claro está, ortogonales dos a dos. En particular, de la ortogonalidad de  $\psi_{nk}$  con valores de  $n$  diferentes y el mismo valor de  $\mathbf{k}$  se sigue la ortogonalidad de las funciones  $u_{nk}$ . Dado su carácter periódico, basta entonces efectuar la integración en el volumen  $v$  de una celda elemental de la red; la correspondiente normalización es

$$\int u_{n'k}^* u_{nk} dv = \delta_{nn'}. \quad (69.4)$$

El significado del vector  $\mathbf{k}$  es el de que su valor determina el comportamiento de la función de onda en las translaciones: la transformación  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$  la multiplica por  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$ :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \psi_{nk}(\mathbf{r}). \quad (69.5)$$

De aquí se sigue desde luego que la magnitud  $\mathbf{k}$ , por su propia definición, no es unívoca: los valores que difieren en un vector de la forma  $2\pi\mathbf{b}$  (donde  $\mathbf{b}$  representa, como en el § 65, un vector arbitrario de la red recíproca), conducen a un idéntico comportamiento de la función de onda en las translaciones (el factor  $e^{i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}) \cdot \mathbf{a}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$ ). Con otras palabras, estos valores de  $\mathbf{k}$  son físicamente equivalentes; corresponden al mismo estado del electrón, es decir, a la misma función de onda. Cabe decir que las funciones  $\psi_{nk}$  son periódicas (con períodos de la red recíproca) respecto del índice  $\mathbf{k}$ :

$$\psi_{n, \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}}(\mathbf{r}) = \psi_{nk}(\mathbf{r}). \quad (69.6)$$

También es periódica la energía:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}). \quad (69.7)$$

Las funciones (69.2) muestran una cierta semejanza con las funciones de onda de un electrón libre  $\psi = \text{const } e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}$ , representando el papel de impulso que se conserva el vector constante  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Como en el caso del fonón, llegamos de nuevo al concepto de «cuasiimpulso» del electrón en un campo periódico. Hay que subrayar que, en este caso, no existe ningún impulso real que se conserve, ya que en un campo exterior no se cumple la ley de conservación del impulso. Es notable, sin

<sup>†</sup> Las propiedades generales de la hipersuperficie de varias hojas  $\varepsilon = \varepsilon_n(k_x, k_y, k_z)$ , que están ligadas con la simetría de la red, no difieren de las propiedades de la hipersuperficie  $\omega = \omega(k_x, k_y, k_z)$  de fonones mencionadas en el § 65.

embargo, que, en un campo periódico, el electrón se caracterice, a pesar de todo, por un cierto vector constante \*:

Todos los valores físicamente diferentes del vector  $\mathbf{k}/2\pi$  se encuentran en una celda elemental de la red recíproca. El «volumen» de esta celda es igual a  $1/v$ , donde  $v$  es el volumen de una celda elemental de la propia red cristalina (véase § 135). Por otra parte, el volumen del espacio- $\mathbf{k}$  [dividido por  $(2\pi)^3$ ] determina el número de estados que le corresponden «pertenecientes» a un volumen finito del cuerpo (igual a  $1 \text{ cm}^3$ ). Así, pues, el número de estados (por  $\text{cm}^3$  del cristal) incluidos en cada zona energética, es igual a  $1/v$ , es decir, al número de celdas elementales.

Consideremos ahora dos electrones en un campo periódico. Considerándolos juntos, como un solo sistema con función de onda  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , se encuentra que en una translación ( $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}$ ) esta función debe quedar multiplicada por un factor de la forma  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$ , donde  $\mathbf{k}$  se puede llamar *cuasiimpulso del sistema*. Por otra parte, para grandes distancias entre los electrones,  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  se reduce al producto de las funciones de onda de los electrones individuales y en la translación queda multiplicada por  $e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{a}}$ .

De la igualdad  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} = e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{a}}$  se deduce que

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + 2\pi\mathbf{b}.$$

De aquí se sigue, en particular, que en la colisión de dos electrones que se mueven en un campo periódico, la suma de sus cuasiimpulsos se conserva salvo un vector aditivo de la red recíproca,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + 2\pi\mathbf{b}.$$

Otra analogía entre el cuasiimpulso y el impulso real se manifiesta en la determinación de la velocidad media del electrón. El cálculo de ésta exige conocer el operador velocidad  $\hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{r}}$  en la representación- $\mathbf{k}$ . En esta representación, los operadores se aplican a los coeficientes  $c_{n\mathbf{k}}$  del desarrollo de una función de onda arbitraria

\* En un estado estacionario con cuasiimpulso dado  $\hbar\mathbf{k}$ , el impulso real puede tener, con diferentes probabilidades, una infinidad de valores de la forma  $\hbar(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b})$ . Esto se sigue del hecho de que el desarrollo de una función periódica en serie de Fourier es de la forma  $u_{n\mathbf{k}} = \sum_b a_{n\mathbf{k}\mathbf{b}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{b}}$  y, por ello, el desarrollo de (69.2) en ondas planas tiene la forma  $\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_b a_{n\mathbf{k}\mathbf{b}} e^{i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}) \cdot \mathbf{r}}$ .

La propiedad (69.6) significa que los coeficientes de este desarrollo deben depender de  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{b}$  tan sólo a través de la suma  $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$ , de modo que se puede escribir

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_b a_{n, \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}} e^{i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (69.2a)$$

En una representación de este tipo de la función de onda, quedan de manifiesto de manera explícita ambas propiedades, la (69.5) y la (69.6). Comparando (69.2) y (69.2a) e integrando en el volumen de una celda elemental, encontramos:

$$a_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{v} \int u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) dv.$$

$\psi$  en serie de funciones propias  $\psi_{nk}$  (69.2):

$$\psi = \sum_n \int c_{nk} \psi_{nk} d^3 k. \quad (69.8)$$

Determinemos primero el operador  $\hat{r}$ . Se tiene idénticamente

$$\begin{aligned} \hat{r}\psi &= \sum_n \int c_{nk} \hat{r} \psi_{nk} d^3 k = \\ &= \sum_n \int c_{nk} \left( -i \frac{\partial \psi_{nk}}{\partial \mathbf{k}} + i e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial u_{nk}}{\partial \mathbf{k}} \right) d^3 k. \end{aligned}$$

Integremos el primer término por partes, y en el segundo desarrollemos la función periódica (como la propia  $u_{nk}$ )  $\partial u_{nk}/\partial \mathbf{k}$  en serie de funciones  $u_{mk}$ , con el mismo valor de  $\mathbf{k}$ , ortogonales dos a dos, escribiendo este desarrollo en la forma

$$\frac{\partial u_{nk}}{\partial \mathbf{k}} = \sum_m \Omega_{mk}^{nk} u_{mk}. \quad (69.9)$$

Obtendremos entonces:

$$\begin{aligned} \hat{r}\psi &= \sum_n \int \psi_{nk} i \frac{\partial c_{nk}}{\partial \mathbf{k}} d^3 k + i \sum_{n,m} \int c_{nk} \Omega_{mk}^{nk} \psi_{mk} d^3 k = \\ &= \sum_n \int \left\{ i \frac{\partial c_{nk}}{\partial \mathbf{k}} + i \sum_m \Omega_{mk}^{nk} c_{mk} \right\} \psi_{mk} d^3 k. \end{aligned}$$

Por otra parte, por definición del operador  $\hat{r}$  debe ser

$$\hat{r}\psi = \sum_n \int (\hat{r}c_{nk}) \psi_{nk} d^3 k.$$

Comparando con la expresión obtenida, se encuentra:

$$\hat{r} = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} + i \hat{\Omega}, \quad (69.10)$$

donde el operador  $\hat{\Omega}$  viene dado por su matriz  $\Omega_{nk}^{mk}$ . Es importante el hecho de que esta matriz es diagonal respecto el índice  $\mathbf{k}$ .

El operador velocidad se obtiene, según las reglas generales, formando el comutador del operador  $\hat{r}$  con el hamiltoniano. En la representación- $\mathbf{k}$  este último no es sino la energía  $\epsilon(\mathbf{k})$  expresada como función de  $\mathbf{k}$ . Tenemos por ello:

$$\hat{v} = \frac{i}{\hbar} (\epsilon \hat{r} - \hat{r} \epsilon) = -\frac{1}{\hbar} \left( \epsilon \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \epsilon \right) - \frac{1}{\hbar} (\epsilon \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \epsilon),$$

o bien,

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} + i\hat{\Omega}. \quad (69.11)$$

Los elementos de matriz  $\hat{\Omega}$  están ligados con los elementos de matriz de  $\Omega$  por la relación

$$\Omega_{mk}^{nk} = \frac{1}{\hbar} [\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_m(\mathbf{k})] \Omega_{mk}^{nk}.$$

De aquí resulta que  $\Omega_{nk}^{nk} = 0$ , es decir,  $\Omega$  carece de elementos diagonales respecto del número de zona.

El valor medio de la velocidad es igual al elemento de matriz del operador (69.11). De acuerdo con lo dicho tenemos simplemente

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}} \quad (69.12)$$

en completa analogía con las relaciones clásicas ordinarias.

De esta manera hemos puesto en claro las principales diferencias fundamentales entre el carácter de la clasificación de los estados del electrón libre y del electrón en un campo periódico. En el primer caso, la energía de la partícula viene determinada unívocamente por su impulso, que recorre una sucesión continua ilimitada de valores. En el segundo caso, el papel de parámetro continuo lo representa el cuasiimpulso, cuyos valores físicamente no equivalentes pertenecen a un dominio finito (a una celda de la red recíproca). Además de este parámetro continuo, la energía del electrón depende también de un número cuántico discreto — el número de zona \*. En cada zona, la energía toma valores en cierto intervalo finito; es importante que las diferentes zonas pueden solaparse parcialmente [conservando, claro está, su « individualidad », ya que a cada zona corresponde su propia ley de dispersión  $\epsilon = \epsilon_n(\mathbf{k})$ ].

Todas estas propiedades se transladan al carácter de la clasificación de los niveles en el espectro de un líquido de Fermi electrónico en un metal, pasando a representar el papel de partículas (el papel de los electrones) las cuasipartículas. Una característica importante de este espectro para cada metal en particular es la forma y posición de la superficie límite de Fermi en el espacio-k (el de la red recíproca). Esta superficie puede tener la forma más variada y, en general, más complicada. Puede ser simplemente conexa o multiplemente conexa, cerrada o abierta. Esto último significa que la superficie de Fermi puede envolver determinadas partes finitas de una celda de la red recíproca, o bien cortar parte del volumen de una celda, « aferrándose » a su frontera. Si imaginamos la superficie de Fermi prolongada periódicamente por toda la red recíproca, en cada celda se encontrarán idénticas cavidades cerradas y las superficies abiertas se extenderán de manera continua por toda

\* En cambio, la dependencia con relación a la proyección del spin (en un metal no magnético) es del todo insignificante y prescindiremos de ella.

la red recíproca. No nos detendremos aquí a efectuar un estudio detenido de las propiedades topológicas de la superficie de Fermi, que son más importantes para las propiedades cinéticas de un metal que para las termodinámicas.

Es fundamental el hecho de que la superficie de Fermi, que representa la superficie isoenergética  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \mu$  (la energía límite coincide con el potencial químico  $\mu$  en el cero absoluto), posee, en general, diferentes hojas que corresponden a algunas zonas que se solapan (el valor  $\mu$ , claro está, es el mismo para todas ellas).

En un líquido de Fermi « libre » isótropo, del que hablamos en el párrafo anterior, la superficie de Fermi es una esfera cuyo radio viene determinado por la densidad del líquido. Una relación análoga se tiene también para un líquido electrónico en un metal, pero las características específicas de las propiedades vinculadas al carácter periódico del campo de la red conducen a un cierto cambio en la formulación de aquélla.

Conviene referir el número de electrones en un metal a una celda elemental de su red; sea  $v$  el número total de electrones en los átomos de una celda. Representemos por  $\Delta_{Fn}$  la fracción de volumen de la celda de la red recíproca comprendida « por debajo » de la superficie de Fermi de la  $n$ -ésima zona energética (es decir, aquella parte del volumen en la que  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) < \mu$ ). Se tiene entonces la relación

$$v - 2l = 2 \sum_n \Delta_{Fn}, \quad (69.13)$$

donde  $l$  es un número entero, y el factor 2 en el primer miembro tiene en cuenta, como siempre, los dos sentidos del spin de la cuasipartícula. El significado intuitivo de lo específico en esta relación — la substracción de un número entero par al número  $v$  — es claro a partir de la analogía con el espectro de un gas de Fermi perfecto (en un campo periódico). El número  $2l$  corresponde en este caso a los electrones que llenan completamente las  $l$  zonas más bajas, de modo que la posición de la energía límite en las zonas parcialmente completas se determina por el número de electrones que corresponden solamente a estas zonas.

Según esta misma analogía con el espectro de un gas perfecto, cabe afirmar que cada cuasipartícula transporta en su movimiento una carga que es igual a la carga de un electrón \*.

En el párrafo anterior se hizo notar ya que la función  $\varepsilon(\mathbf{p})$  tiene el significado físico inmediato de energía de una cuasipartícula tan sólo en las proximidades de la superficie de Fermi. Esta vecindad determina también las partes electrónicas de las magnitudes termodinámicas del metal (los términos principales de sus desarrollos a temperaturas considerablemente por debajo de la temperatura de degeneración \*\*).

\* Obsérvese que ya basándose en consideraciones muy generales cabe excluir sin lugar a dudas la posibilidad de que la carga efectiva transportada por una cuasipartícula sea una cantidad no constante que dependa del estado del metal. En un cuerpo no homogéneo esta carga variaría entonces de unos puntos a otros del cuerpo, con lo que se violaría la invariancia de contraste de las ecuaciones de la electrodinámica.

\*\* Para la mayoría de metales la temperatura de degeneración electrónica es del orden de  $10^4$  grados.

La diferencia con un gas perfecto aparece, en esta aproximación, solamente debido a que es otro el número de estados de las cuasipartículas cerca de la superficie de Fermi \*.

Designemos por  $\varrho$  de el número de estados (referido a 1 cm<sup>3</sup> de metal) que corresponden al intervalo energético  $d\epsilon$ . El elemento de volumen del espacio- $p$  entre dos superficies isoenergéticas infinitamente próximas que corresponden a las energías  $\mu$  y  $\mu+de$ , es igual a  $df de/v$ , donde  $df$  es el área del elemento de superficie de Fermi, y  $v$  el valor absoluto del vector, normal a ella,  $v = \partial\epsilon/\partial p$  (la « velocidad » de la cuasipartícula en la superficie de Fermi). Por consiguiente,

$$\varrho = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n \int \frac{df_n}{v_n}, \quad (69.14)$$

donde  $n$  es el número de zonas y la integración se extiende a toda la superficie de Fermi situada dentro de una celda de la red recíproca (para una superficie de Fermi abierta, las fronteras de la propia celda no forman parte, claro está, del dominio de integración).

La magnitud (69.14) substituye en las magnitudes termodinámicas la expresión que para un gas de partículas libres (con una esfera de radio  $p_0$  como superficie de Fermi) tenía la forma

$$\frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi p_0^3}{p_0/m} = \frac{m p_0}{\pi^2 \hbar^3}.$$

Así, para el potencial termodinámico  $\Omega$  de un metal tenemos [cf. (57.2)]:

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{\pi^2}{6} \varrho V T^2 \quad (69.15)$$

(en el término  $\Omega_0$  se incluye la parte reticular del potencial y la contribución de los electrones para  $T = 0$ ). Considerando el segundo término de (69.15) como una pequeña adición a  $\Omega_0$ , también para el potencial termodinámico  $\Phi$  podemos escribir (cf. §§ 57, 64) la misma fórmula:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{\pi^2}{6} \varrho V T^2, \quad (69.16)$$

donde ahora  $\varrho$  y  $V$  se suponen expresados en función de  $P$  y  $T$  (de acuerdo con la « aproximación de orden cero »).

Determinando la entropía a partir de (69.16) y luego la capacidad calorífica,

\* Para evitar posibles confusiones, subrayaremos que las fórmulas (68.11-14), obtenidas en el párrafo que precede para un líquido de Fermi que no se encuentra en un campo exterior, no se aplican, claro está, a un líquido electrónico en un metal.

encontramos para la contribución electrónica a esta última

$$C_e = \frac{\pi^2}{3} \varrho V T. \quad (69.17)$$

La capacidad calorífica total de un metal se compone de la parte electrónica y de la reticular. Ésta es proporcional a  $T^3$  (para  $T \ll \Theta$ ), de modo que a temperaturas suficientemente bajas la contribución electrónica a la capacidad calorífica pasa a ser la predominante.

Por esta misma razón, también la contribución electrónica a la dilatación térmica del metal predomina en este dominio de temperaturas. Determinando el volumen  $V = \partial\Phi/\partial P$  a partir de (69.16) y luego el coeficiente de dilatación térmica

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

se encuentra:

$$\alpha_e = -T \frac{\pi^2}{3V} \frac{\partial}{\partial P} (V\varrho). \quad (69.18)$$

Observemos que aquí (como también en el dominio de altas temperaturas, véase § 64) la razón  $\alpha/C$  resulta ser independiente de la temperatura.

La interacción de los electrones con las vibraciones de la red (con los fonones) no origina cambios cualitativos de ninguna clase en el espectro energético de un metal normal (y es importante tan sólo para los fenómenos cinéticos que se producen en el mismo). Pero dicha interacción conduce a que aparezca una cierta atracción efectiva entre los electrones cuyo mecanismo se puede describir como un intercambio de fonones en la dispersión mutua de dos electrones. Para una magnitud suficiente de este efecto, cabe que prevalezca sobre la repulsión coulombiana de los electrones, de forma que a bajas temperaturas puede producirse el cambio de carácter del espectro señalado al final del párrafo anterior, con aparición del fenómeno de *superconductibilidad*.

## § 70. Espectro electrónico de los dieléctricos sólidos

La característica fundamental del espectro energético de un cristal dieléctrico no paramagnético (este problema fue estudiado por primera vez por IA. I. FRENKEL, 1931) consiste en que ya el primer nivel excitado se encuentra a una distancia finita del normal; con otras palabras, entre el nivel normal y el espectro de niveles excitados existe una « rendija energética ». La existencia de estas rendijas (que en los dieléctricos ordinarios son del orden de algunos electrón-voltios) conduce a que « las

partes electrónicas » de las magnitudes termodinámicas resultan exponencialmente pequeñas (proporcionales a  $e^{-\Delta/T}$ , donde  $\Delta$  es la anchura de la rendija).

Una excitación elemental en el espectro considerado puede describirse intuitivamente como estado excitado de un átomo individual que, sin embargo, es imposible atribuir a ningún átomo determinado; este estado es « colectivizado » y se propaga por el cristal en forma de una « onda de excitación », como si saltara de un átomo a otro. De manera semejante a los otros casos, estas excitaciones se pueden considerar como cuasipartículas, llamadas en este caso *excitones*, que poseen energías y cuasiimpulsos determinados. Como todas las excitaciones que pueden aparecer una a una, los excitones poseen momento cinético entero y obedecen a la estadística de Bose.

Para un valor dado del cuasiimpulso  $p$ , la energía del excitón puede recorrer una sucesión discreta de valores diferentes  $\epsilon_n(p)$ . Las componentes del cuasiimpulso toman, conforme sabemos, una sucesión continua de valores en intervalos finitos. Para cada  $n$ , la función  $\epsilon_n(p)$  da una cierta « zona » de valores de la energía del excitón; zonas diferentes pueden solaparse en parte. El más bajo valor posible de las funciones  $\epsilon_n(p)$ , es decir, la energía mínima posible del excitón es, como se indicó ya, diferente de cero.

Además de los excitones pueden existir también en un dieléctrico excitaciones de otra especie. Éstas se pueden considerar como resultado de la ionización de átomos individuales. Cada una de estas ionizaciones conduce a la aparición en el dieléctrico de dos « partículas » que se propagan independientemente — un electrón y un « hueco ». Este último representa la « falta » de un electrón en el átomo y, por ello, se comporta como una partícula cargada positivamente. También aquí, al hablar de movimiento de un electrón y de un hueco en el cristal, nos referimos, claro está, a ciertos estados excitados « colectivos » de los electrones del dieléctrico, que van acompañados (en contraposición a los estados de excitones) por el transporte de una carga elemental negativa o positiva.

Los electrones y los huecos poseen spin semientero y obedecen a la estadística de Fermi. Esto no significa, sin embargo, que el espectro de electrones y huecos de un dieléctrico posea el carácter del espectro de tipo Fermi descrito en el § 68. Este último se caracteriza por la existencia de un valor límite del impulso  $p_0$ ; en el presente caso, en cambio, no existe ninguna cantidad semejante, y el electrón y el hueco que aparecen simultáneamente pueden tener cuasiimpulsos del todo arbitrarios.

Un electrón y un hueco interactúan entre sí de acuerdo con la ley de Coulomb. Como es sabido, el espectro de valores propios de la energía de dos partículas que se atraen según dicha ley está constituido por una sucesión discreta de niveles negativos que se acumulan hacia el valor cero, a partir del cual comienza el espectro continuo de valores positivos. En el presente caso, los niveles discretos corresponden a excitaciones del tipo excitón (electrón y hueco « ligados »), y los del continuo, al par electrón-hueco libres. Podemos decir, por consiguiente, que (para un valor dado del cuasiimpulso) los valores posibles de la energía del excitón forman una

sucesión discreta que se adensa a medida que aumenta la energía y que enlaza con los valores de una sucesión continua que corresponde al movimiento libre de un electrón y un hueco.

En los razonamientos expuestos, se ha considerado el espectro electrónico con independencia del movimiento de los átomos de los núcleos atómicos, que se suponen inmóviles en los nudos de la red cristalina. Esto no siempre es admisible. La interacción de los electrones con las vibraciones de la red puede ser tan intensa, que este método llegue a resultar inaplicable. En un dieléctrico, la interacción de un electrón con las vibraciones de la red conduce a una deformación de ésta cerca del primero. Naturalmente, esta deformación modifica también de manera esencial el carácter del movimiento del propio electrón (un electrón junto con la deformación de la red que provoca se llama *polarón*; este concepto fue introducido por S. I. PEKAR, 1946).

### § 71. Temperaturas negativas

Consideremos ahora algunos fenómenos singulares ligados con las propiedades de los dieléctricos paramagnéticos. Éstos se caracterizan por el hecho de que sus átomos poseen momentos cinéticos mecánicos (y con ellos, también magnéticos) que se orientan más o menos libremente. La interacción de estos momentos (magnética o de intercambio, según sean sus distancias mutuas) conduce a la aparición de un nuevo espectro «magnético», que se superpone al espectro dieléctrico ordinario.

Este nuevo espectro está por completo incluido en un intervalo energético finito, intervalo que es del orden de magnitud de la energía de interacción de los momentos magnéticos de todos los átomos del cuerpo situados a determinadas distancias unos de otros en los nudos de la red cristalina; referida a un átomo, esta energía puede ser de algunas décimas hasta centenares de grados. En este punto, el espectro energético magnético difiere esencialmente de los espectros ordinarios, que, gracias a la existencia de la energía cinética de las partículas, pueden extenderse hasta valores de la energía tan grandes cuanto se quiera.

Debido a esta particularidad, cabe considerar el intervalo de temperaturas que son grandes comparadas con las de todo el intervalo de valores admisibles de la energía correspondiente a un átomo. La energía libre  $F_{\text{mag}}$  asociada a la parte magnética del espectro se calcula en este caso de manera completamente análoga a como se hizo en el § 32.

Sean  $E_n$  los niveles de energía del sistema de momentos en interacción. Para la suma estadística que nos interesa, tenemos entonces:

$$Z_{\text{mag}} = \sum_n e^{-E_n/T} \cong \sum_n \left( 1 - \frac{E_n}{T} + \frac{1}{2T^2} E_n^2 \right).$$

Aquí, como en el § 32, el desarrollo formal en serie de potencias de la cantidad  $E_n/T$  que, en general, no es pequeña, dará, después de tomar logaritmos, un desarrollo en serie respecto de la cantidad pequeña  $\sim E_n/NT$ , donde  $N$  es el número de átomos. El número total de niveles en el espectro considerado es finito e igual al número de todas las combinaciones posibles de las orientaciones de los momentos atómicos; así, si todos los momentos son iguales, este número es  $g^N$ , donde  $g$  es el número de orientaciones posibles de un momento individual respecto de la red. Designando aquí por un trazo sobre el símbolo correspondiente a la media aritmética, escribiremos  $Z_{\text{mag}}$  en la forma

$$Z_{\text{mag}} = g^N \left( 1 - \frac{1}{T} \bar{E}_n + \frac{1}{2T^2} \overline{\bar{E}_n^2} \right).$$

Finalmente, tomando logaritmos y desarrollando de nuevo en serie con la misma aproximación, para la energía libre obtenemos la expresión siguiente:

$$F_{\text{mag}} = -T \ln Z_{\text{mag}} = -NT \ln g + \bar{E}_n - \frac{1}{2T} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2}. \quad (71.1)$$

De aquí se sigue la entropía

$$S_{\text{mag}} = N \ln g - \frac{1}{2T^2} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2}, \quad (71.2)$$

la energía

$$E_{\text{mag}} = \bar{E}_n - \frac{1}{T} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2} \quad (71.3)$$

y la capacidad calorífica

$$C_{\text{mag}} = \frac{1}{T^2} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2}. \quad (71.4)$$

Consideraremos el conjunto de los momentos atómicos fijos en los nudos de la red y en interacción entre sí, como un sistema aislado, prescindiendo de su interacción con las vibraciones de la red, que, de ordinario, es muy débil. Las fórmulas (71.1-4) determina las magnitudes termodinámicas de este sistema a altas temperaturas.

La demostración desarrollada en el § 10 acerca del carácter positivo de la temperatura se basaba en las condiciones de estabilidad del sistema respecto de la aparición de movimientos macroscópicos en el mismo. Pero el sistema de momentos que estamos considerando aquí es totalmente incapaz, por su propia naturaleza,

de un movimiento macroscópico y, por lo tanto, no le son aplicables las consideraciones antes indicadas. Tampoco es aplicable la demostración fundada en las condiciones de normalización de la distribución de Gibbs (§ 36), ya que, en el presente caso, el sistema posee solamente un número finito de niveles de energía asimismo finitos y, en consecuencia, la suma de normalización converge para un valor cualquiera de  $T$ .

Llegamos así al curioso resultado de que un sistema de momentos en interacción puede poseer tanto temperaturas positivas como negativas. Examinemos las propiedades del sistema a diferentes temperaturas.

A la temperatura  $T = 0$  el sistema se encuentra en su más bajo estado cuántico y su entropía es igual a cero. A medida que crece la temperatura, crecen también con monotonía la energía y la entropía del sistema. Para  $T = +\infty$  la energía es igual a  $\bar{E}_n$  y la entropía alcanza el valor máximo  $N \ln g$ ; estos valores corresponden a la distribución equiprobable de todos los estados cuánticos del sistema a la que se reduce la distribución de Gibbs para  $T \rightarrow \infty$ .

La temperatura  $T = -\infty$  es físicamente idéntica a la temperatura  $T = +\infty$ ; ambas temperaturas dan la misma distribución y los mismos valores de las magnitudes termodinámicas del sistema. El aumento de la temperatura a partir de  $T = -\infty$  corresponde a un aumento progresivo de la energía del sistema, y dado que la temperatura es negativa, su aumento significa una disminución de su valor absoluto. En estas condiciones, la entropía disminuye de manera monótona (figura 9) \*. Finalmente, para  $T = -0$  la energía alcanza su valor máximo, y la entropía se reduce de nuevo a cero; el sistema se encuentra entonces en su estado cuántico más elevado.

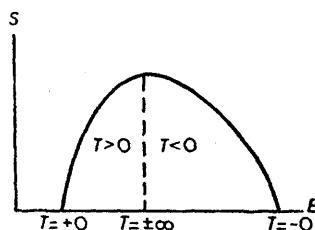


FIG. 9

De esta manera, la región de temperaturas negativas se encuentra, no «bajo el cero absoluto», sino «encima de la temperatura infinita». En este sentido, cabe decir que las temperaturas negativas son «más altas» que las positivas. De acuerdo con esta afirmación se encuentra también el hecho de que en la interacción de un sistema que tiene una temperatura negativa con un sistema cuya temperatura es

\* Cerca del máximo, la curva  $S = S(E)$  es simétrica, pero lejos de este punto, en general, no tiene por qué serlo.

positiva (con las vibraciones de la red), la energía debe pasar del primero al segundo, lo que se comprueba fácilmente de la misma manera como se analizó en el § 9 el intercambio de energías entre cuerpos a diferentes temperaturas.

Los estados con temperatura negativa se pueden realizar prácticamente en el sistema paramagnético de los momentos nucleares en un cristal en el que el tiempo de relajación  $t_2$  para la interacción de los spins nucleares entre sí es muy pequeño comparado con el tiempo de relajación  $t_1$  para la interacción de los spins con la red (E. PURCELL, R. POUND, 1951). Supongamos que un cristal se magnetiza en un campo magnético intenso, después de lo cual se invierte el sentido del campo tan rápidamente, que los spins « no alcanzan » a seguirlo. Como consecuencia, el sistema se encuentra en un estado de no equilibrio con una energía que es, evidentemente, más elevada que  $E_n$ . Al cabo de un tiempo del orden de  $t_2$ , el sistema alcanzará un estado de equilibrio con igual energía. Si luego se desconecta el campo adiabáticamente, el sistema seguirá en un estado de equilibrio que, como es obvio, poseerá una temperatura negativa. El intercambio ulterior de energías entre el sistema de spins y la red, que irá acompañado de una igualación de sus temperaturas, tendrá lugar durante un tiempo del orden de  $t_1$ .

## CAPÍTULO 7

### GASES REALES

#### § 72. Desviaciones de los gases respecto del carácter perfecto

La ecuación de estado de un gas perfecto puede aplicarse frecuentemente y con suficiente precisión a los gases reales. Sin embargo, esta aproximación puede resultar insuficiente y surge entonces la necesidad de tener en cuenta las desviaciones de un gas real respecto de un gas perfecto debidas a la interacción de las moléculas que lo constituyen.

Esto es lo que haremos aquí, aunque considerando el gas hasta tal punto enraizado, que sea posible prescindir de las colisiones ternarias, cuaternarias, etc., de las moléculas entre sí y suponer que su interacción se efectúa solamente mediante colisiones binarias.

Para simplificar la escritura de las fórmulas consideremos primero un gas real monoatómico. El movimiento de sus partículas se puede estudiar clásicamente, de modo que su energía se escribirá en la forma

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m} + U \quad (72.1)$$

donde el primer término es la energía cinética de los  $N$  átomos del gas y  $U$  es la energía de su interacción dos a dos. En un gas monoatómico  $U$  es función solamente de las distancias mutuas entre átomos. La integral estadística  $\int e^{-E(p, q)/T} d\Gamma$  se descompone en el producto de una integral respecto de los impulsos de los átomos por una integral respecto de sus coordenadas. Esta última tiene la forma

$$\int \dots \int e^{-U/T} dV_1 dV_2 \dots dV_N,$$

donde la integración respecto de cada uno de los elementos  $dV_a = dx_a dy_a dz_a$  se extiende a todo el volumen  $V$  ocupado por el gas. Para un gas perfecto es  $U = 0$

y esta integral sería igual, simplemente, a  $V^N$ . Es claro, por ello, que al calcular la energía libre según la fórmula general (31.5) obtendremos

$$F = F_p - T \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-U/T} dV_1 \dots dV_N, \quad (72.2)$$

donde  $F_p$  es la energía libre del gas perfecto.

Sumando y restando del integrando la unidad y recordando que  $\int dV_1 \dots dV_N = V^N$ , escribiremos la fórmula (72.2) en la forma

$$F = F_p - T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int (e^{-U/T} - 1) dV_1 \dots dV_N + 1 \right\}, \quad (72.3)$$

Para efectuar los cálculos siguientes utilizaremos el siguiente método formal. Supondremos que el gas no sólo está suficientemente enrarecido, sino también que la cantidad del mismo es suficientemente pequeña como para que se pueda suponer que en él no chocan a la vez más de un par de átomos. Esta hipótesis en modo alguno influye en la generalidad de las fórmulas que se obtendrán, puesto que, en virtud del carácter aditivo de la energía libre, se sabe de antemano que ésta debe tener la forma  $F = Nf(T, V/N)$  (véase § 24) y, por consiguiente, las fórmulas deducidas para una pequeña cantidad de gas son automáticamente correctas también para una cantidad cualquiera del mismo.

La interacción entre átomos deja de ser muy pequeña tan sólo cuando los dos átomos en cuestión se encuentran muy cerca uno de otro, es decir, prácticamente sólo cuando chocan. Por ello, el integrando en la fórmula (72.3) difiere apreciablemente de cero únicamente en aquellos casos en los que dos átomos cualesquiera se encuentran muy próximos entre sí. De acuerdo con la hipótesis hecha, no pueden satisfacer simultáneamente esta condición más de un par de átomos, pudiéndose elegir este par entre los  $N$  átomos de  ${}^{1/2}N(N-1)$  maneras. Como consecuencia, la integral en (72.3) se puede escribir en la forma

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_1 \dots dV_N$$

donde  $U_{12}$  es la energía de interacción de dos átomos (cuáles sean éstos precisamente carece de importancia debido a su identidad);  $U_{12}$  depende ya solamente de las coordenadas de dos átomos cualesquiera. Por consiguiente, podemos integrar respecto de los restantes, lo que dará  $V^{N-2}$ . Además, cabe, por supuesto, escribir  $N^2$  en vez de  $N(N-1)$ , ya que  $N$  es un número muy grande; substituyendo la expresión que así se obtiene en (72.3) en vez de la integral que allí aparece, y utilizando el hecho de que  $\ln(1+x) \approx x$  para  $x \ll 1$ , tenemos \*:

\* Veremos más adelante que el primer término detrás del signo de logaritmo en la fórmula (72.3) es proporcional a  $N^2/V$ . Por consiguiente, este desarrollo está vinculado precisamente con la hipótesis hecha más arriba — no solamente es pequeña la densidad ( $N/V$ ) del gas, sino que tampoco es grande la cantidad del mismo.

$$F = F_p - \frac{TN^2}{2V^2} \int \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_1 dV_2,$$

donde  $dV_1 dV_2$  es el producto de las diferenciales de las coordenadas de los dos átomos.

Pero  $U_{12}$  es función tan sólo de la distancia mutua entre los dos átomos, es decir, de las diferencias de sus coordenadas. Por ello, si en vez de las coordenadas de los dos átomos se introducen las coordenadas de su centro de masas común y sus coordenadas relativas,  $U_{12}$  dependerá solamente de estas últimas (el producto de cuyas diferenciales representaremos por  $dV$ ). Por lo tanto, podemos integrar respecto de las coordenadas del centro de masas común, lo que dará de nuevo el volumen  $V$ . En definitiva obtenemos:

$$F = F_p + \frac{N^2 TB(T)}{V}, \quad (72.4)$$

donde

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/T}) dV. \quad (72.5)$$

De aquí se sigue para la presión  $P = -\partial F / \partial V$ :

$$P = \frac{NT}{V} \left( 1 + \frac{NB(T)}{V} \right) \quad (72.6)$$

(ya que  $P_p = NT/V$ ). Ésta es la ecuación de estado del gas en la aproximación considerada.

Conforme sabemos (§ 15), las variaciones de la energía libre y del potencial termodinámico debidas a una pequeña variación de las condiciones exteriores o de las propiedades del cuerpo, son iguales entre sí, tomándose la primera manteniendo constante el volumen, y la segunda, a presión constante.

Si consideramos la desviación de un gas respecto de un gas perfecto como una de estas variaciones, es posible pasar directamente a  $\Phi$  partiendo de (72.4). Para ello es sólo necesario expresar el volumen en función de la presión en el término correctivo de (72.4), debiendo hacerlo de acuerdo con la ecuación de estado de un gas perfecto:

$$\Phi = \Phi_p + NBP. \quad (72.7)$$

Mediante esta relación, el volumen se puede expresar en función de la presión:

$$V = \frac{NT}{P} + NB. \quad (72.8)$$

Todo lo dicho se refiere a gases monoatómicos. Sin embargo, las mismas fórmulas conservan su validez también para los gases poliatómicos. En este caso la energía potencial de interacción de las moléculas dos a dos depende no solamente de su distancia mutua, sino también de su orientación relativa. Si — como casi siempre ocurre — la rotación de las moléculas puede tratarse desde un punto de vista clásico, cabe decir que  $U_{12}$  es función de las coordenadas de los centros de masas de las moléculas y de ciertas coordenadas de rotación (ángulos) que determinan su orientación en el espacio. Es fácil ver que toda la diferencia con el caso de un gas monoatómico se reduce a que por  $dV_a$  hay que entender el producto de las diferenciales de todas aquellas coordenadas de una molécula. Pero las coordenadas de rotación se pueden elegir siempre de modo que la integral  $\int dV_a$  sea, como antes, igual al volumen del gas,  $V$ . En efecto, la integración respecto de las coordenadas del centro de masas da este volumen,  $V$ , y la integración respecto de los ángulos da una cierta constante, pudiéndose normalizar siempre los ángulos de tal manera que esta constante sea igual a la unidad. Por consiguiente, todas las fórmulas deducidas en este párrafo conservan exactamente la misma forma también para los gases poliatómicos, con la única diferencia de que en (72.5)  $dV$  es ahora el producto de las diferenciales de las coordenadas que determinan la distancia relativa entre cada dos moléculas y también su orientación relativa \*.

Todas las fórmulas obtenidas tienen sentido, por supuesto, bajo la condición de que la integral (72.5) converja. Para ello es necesario en cualquier caso que las fuerzas de interacción entre moléculas disminuyan con rapidez suficiente al aumentar la distancia. Si a grandes distancias  $U_{12}$  disminuye según la ley potencial  $\sim r^{-n}$ , entonces debe ser  $n > 3$  \*\*.

Si esta condición no queda satisfecha, un gas constituido por tales partículas idénticas no puede en absoluto existir como cuerpo homogéneo. En este caso, sobre cada porción de materia actuarán fuerzas muy intensas debidas a las partes alejadas del gas. En consecuencia, las regiones situadas cerca de la frontera del volumen ocupado por el gas y las que se hallan lejos de la misma se encontrarán en condiciones esencialmente distintas, como resultado de lo cual quedará destruida la homogeneidad del gas.

Para los gases monoatómicos la función  $U_{12}(r)$  tiene la forma representada en la fig. 10; en abcisas se toma la distancia  $r$  entre átomos. A pequeñas distancias,  $U_{12}$  aumenta al disminuir la distancia, lo que corresponde a fuerzas de repulsión entre los átomos; a partir aproximadamente del punto en que la curva corta al eje de abcisas, ésta crece rápidamente, de modo que  $U_{12}$  se hace muy pronto extraordinariamente grande, lo que corresponde a la « impenetrabilidad » mutua de los

\* Si las partículas del gas poseen spin, la forma de la función  $U_{12}$  depende, en general, de la orientación de los spins. En este caso, a la integración respecto del volumen se añade la suma con relación a las direcciones del spin.

\*\* Esta condición se cumple siempre para todos los gases atómicos o moleculares — las fuerzas de interacción entre átomos o moléculas eléctricamente neutros (incluidos los dipolos), promedias de respecto de las orientaciones mutuas de las partículas, disminuyen a grandes distancias según la ley  $U_{12} \sim 1/r^6$  (véase *Mecánica cuántica*, § 89).

átomos (basándose en esto, la distancia  $r_0$  se llama a veces *radio del átomo*). A grandes distancias,  $U_{12}$  crece lentamente, tendiendo asintóticamente a cero. El aumento de  $U_{12}$  con la distancia corresponde a una atracción mutua de los átomos. El mínimo de  $U_{12}$  define entonces una posición de equilibrio « estable ». El valor absoluto de la energía en este punto,  $U_0$ , de ordinario no es grande ( $U_0$  es del orden de magnitud de la temperatura crítica de la substancia dada).

En el caso de un gas poliatómico, la energía de interacción posee características análogas, aunque, claro está, no se puede ya representar en la forma de una curva, como en la fig. 10, por ser función de un mayor número de variables.

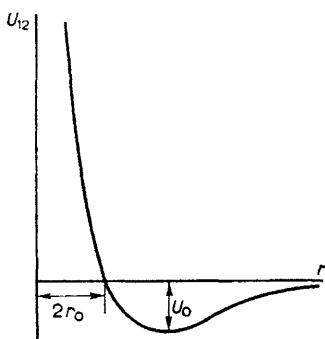


FIG. 10

Esta información acerca del carácter de la función  $U_{12}$  basta para determinar el signo de  $B(T)$  en los casos límite de temperaturas muy altas y muy bajas. A altas temperaturas ( $T \gg U_0$ ), en todo el dominio  $r > 2r_0$  tenemos  $|U_{12}|/T \ll 1$  y el integrando en  $B(T)$  (72.5) es próximo a cero. Por ello, el valor de la integral viene determinado, en esencia, por el dominio  $r < 2r_0$  en el que  $U_{12}/T$  es positivo y grande; en esta región, por consiguiente, el integrando es positivo y, por lo tanto, positiva es también toda la integral. De esta manera, a altas temperaturas  $B(T)$  es positivo.

Por el contrario, a bajas temperaturas ( $T \ll U_0$ ) el papel fundamental en la integral lo representa el dominio  $r > 2r_0$ , en el que ahora  $U_{12}/T$  es negativo y grande en valor absoluto. Por consiguiente, para temperaturas suficientemente pequeñas,  $B(T)$  debe ser negativo, viniendo determinada la dependencia de  $B(T)$  respecto de la temperatura principalmente por el factor exponencial:  $-e^{U_0/T}$ .

Siendo positivo para altas temperaturas y negativo para temperaturas bajas,  $B(T)$  debe pasar por el valor cero para determinada temperatura \*.

\* La temperatura  $T_B$  a la que es  $B(T_B) = 0$  se llama *punto de Boyle*. Si se representan las curvas que dan la dependencia de la magnitud  $PV/T$  con relación a  $P$  para valores dados de  $T$ , la isoterma  $T = T_B$  presenta para  $P \rightarrow 0$  una tangente horizontal y separa las isothermas con pendiente inicial positiva y negativa (todas las isothermas parten del mismo punto  $PV/T = 1, P = 0$ ).

Finalmente, consideremos un proceso Joule-Thomson que ocurre en un gas real. El cambio de temperatura en este proceso se determina por la derivada

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (72.9)$$

[véase (18.2)]. Para un gas perfecto esta derivada se anula, naturalmente. En cambio, para un gas cuya ecuación de estado es la (72.8) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p} \left( T \frac{dB}{dT} - B \right) = \frac{N}{2C_p} \int \left[ e^{-U_{12}/T} \left( 1 - \frac{U_{12}}{T} \right) - 1 \right] dV. \quad (72.10)$$

De manera análoga a como se hizo para  $B(T)$ , es fácil comprobar que a altas temperaturas será  $(\partial T/\partial P)_W < 0$ , es decir, el paso del gas, en un proceso Joule-Thomson, desde una presión más alta a otra más baja conduce a un aumento de la temperatura del mismo. A bajas temperaturas se tiene  $(\partial T/\partial P)_W > 0$ , es decir, la temperatura del gas disminuye a la vez que disminuye la presión. Para una temperatura determinada para cada gas (el llamado *punto de inversión*) el efecto Joule-Thomson debe, por consiguiente, cambiar de signo †.

#### PROBLEMAS

1. Determinar  $B(T)$  para un gas cuyas partículas se repelen entre sí según la ley  $U_{12} = \alpha/r^n$  ( $n > 3$ ).

*Solución.* En (72.5) escribiremos  $dV = 4\pi r^2 dr$  e integraremos respecto de  $r$  por partes (entre los límites 0 e  $\infty$ ); substituyendo luego  $\alpha r^{-n} = x$ , la integral se reduce a la función  $\Gamma$  y obtenemos:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{\alpha}{T} \right)^{3/n} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right).$$

2. Se llama *volatilidad* de un gas la presión  $P^*$  que tendría, para valores dados de la temperatura y del potencial químico, si se encontrara tan enrarecido que fuera posible considerarlo como perfecto. Determinar la volatilidad de un gas con potencial termodinámico (72.7).

*Solución.* El potencial químico del gas es ( $\mu_p$  dado por 42.6))

$$\mu = \mu_p + BP = T \ln P + \chi(T) + BP.$$

Igualándolo, por definición de volatilidad, a la expresión  $T \ln P^* + \chi(T)$ , obtenemos (con la misma precisión con la que es válida la expresión (72.7)):

$$P^* = P \left( 1 + \frac{BP}{T} \right) = \frac{NT}{V} \left( 1 + \frac{2NB}{V} \right).$$

† Hay que recordar que estamos considerando un gas ligeramente no perfecto, es decir, presiones relativamente pequeñas. Sólo en esta aproximación es válido el resultado obtenido — es decir, el hecho de que el punto de inversión no dependa de la presión (cf. problema 4, § 74).

### § 73. Desarrollo en potencias de la densidad

La ecuación de estado (72.6) obtenida en el párrafo anterior representa, esencialmente, los dos primeros términos del desarrollo de la presión en potencia de  $1/V$ :

$$P = \frac{NT}{V} \left( 1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2 C(T)}{V^2} + \dots \right). \quad (73.1)$$

El primer término del desarrollo corresponde a un gas perfecto, es decir, a la ausencia de interacción entre las moléculas. El segundo término se obtiene al tener en cuenta la interacción binaria de las moléculas, y en los términos siguientes debe participar la interacción de las moléculas tres a tres, cuatro a cuatro, etc. \*

Los coeficientes  $B$ ,  $C$ , ... en el desarrollo (73.1) se llaman segundo, tercero, etc., *coeficientes del virial*. Para determinar estas cantidades conviene empezar por el cálculo, no de la energía libre, sino del potencial  $\Omega$ . Consideraremos de nuevo un gas monoatómico y partiremos de la fórmula general (35.5), que, aplicada a un gas constituido por partículas idénticas, se escribe:

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,q)/T} d\Gamma_N, \quad (73.2)$$

Hemos introducido el factor  $1/N!$ , con lo cual la integración se efectúa simplemente en todo el espacio de las fases del sistema de  $N$  partículas [cf. (31.7)].

En los sucesivos términos de la suma respecto de  $N$ , la energía  $E_N(p, q)$  tiene la forma siguiente. Para  $N = 0$ , es, claro está,  $E_0(p, q) = 0$ . Para  $N = 1$  se tiene simplemente la energía cinética de un átomo:

$$E_1(p, q) = p^2/2m.$$

Para  $N = 2$ , la energía se compone de la energía cinética de los dos átomos y de su energía de interacción:

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^2 \frac{p_a^2}{2m} + U_{12},$$

Análogamente

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^3 \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

---

\* El pequeño parámetro, sin dimensiones, respecto del cual se efectúa el desarrollo es, en realidad, la razón  $Nv_0/V$  del «volumen» de una molécula  $v_0$  al volumen del gas  $V/N$  que corresponde a una molécula.

donde  $U_{123}$  es la energía de interacción de tres átomos (que no se reduce, en general, a la suma  $U_{12} + U_{13} + U_{23}$ ), etc.

Substituyamos esta expresión en (73.2) e introduzcamos la notación

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3p = \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T}. \quad (73.3)$$

Veremos más adelante que esta expresión no es sino la magnitud

$$\xi = P_p/T,$$

donde  $P_p$  es la presión de un gas perfecto para los valores dados de  $T$  y  $V$ . Obtenremos así

$$\begin{aligned} \Omega = -T \ln & \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \int \int e^{-U_{12}/T} dV_1 dV_2 + \right. \\ & \left. + \frac{\xi^3}{3!} \int \int \int e^{-U_{123}/T} dV_1 dV_2 dV_3 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Cada una de las magnitudes  $U_{12}$ ,  $U_{123}$ , ... es función solamente de las distancias mutuas entre los átomos; por consiguiente, introduciendo las coordenadas relativas de los mismos (digamos, respecto del primer átomo), disminuimos la multiplicidad de cada una de las integrales en una unidad, obteniendo entonces en vez de la integral simple un factor  $V$ :

$$\begin{aligned} \Omega = -PV = -T \ln & \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-U_{12}/T} dV_2 + \right. \\ & \left. + \frac{\xi^3 V}{3!} \int \int e^{-U_{123}/T} dV_2 dV_3 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Finalmente, desarrollemos esta expresión en potencias de  $\xi$ ; la serie que se obtiene se puede representar en la forma

$$P = T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n, \quad (73.4)$$

donde

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= 1, \quad J_2 = \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_2, \\ J_3 &= \int \int (e^{-U_{123}/T} - e^{-U_{12}/T} - e^{-U_{13}/T} - e^{-U_{23}/T} + 2) dV_2 dV_3 \end{aligned} \right\} \quad (73.5)$$

etc. Las integrales  $J_n$  se construyen según una ley evidente: el integrando en  $J_n$  difiere de cero apreciablemente tan sólo si  $n$  átomos se encuentran próximos entre sí, es decir, en la colisión de  $n$  átomos.

Derivando (73.4) respecto de  $\mu$ , obtendremos el número de partículas del gas, puesto que

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Teniendo en cuenta que según la definición (73.3)  $\partial \xi / \partial \mu = \xi / T$ , se obtiene:

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n. \quad (73.6)$$

Las dos ecuaciones (73.4) y (73.6) determinan en forma paramétrica (parámetro  $\xi$ ) la relación entre  $P$ ,  $V$  y  $T$ , es decir, la ecuación de estado del gas. Eliminando entre ellas el parámetro  $\xi$ , se puede obtener la ecuación de estado en forma de serie (73.1) con el número de términos que se deseé \*.

#### § 74. Fórmula de Van der Waals

En los gases, la interacción entre las moléculas es muy débil. A medida que aumenta esta interacción, las propiedades del gas se desvian más y más de las propiedades de los gases perfectos y, en definitiva, el gas se transforma en un cuerpo condensado — en un líquido. En este último, la interacción entre las moléculas es grande y las propiedades de esta interacción (y, por ello, también las propiedades del líquido) dependen fuertemente de la especie concreta de líquido de que se trate. Por esta razón es imposible, conforme ya se indicó, establecer fórmulas generales que describan cuantitativamente las propiedades de un líquido.

Sin embargo, si es posible hallar una *fórmula de interpolación* que describa de

\* En primera aproximación  $P = T\xi$ ,  $N = V\xi$ , de donde  $P = NT/V = P_p$ . En segunda aproximación,

$$P = T\xi \left( 1 + \frac{J_2}{2} \xi \right), \quad N = V\xi (1 + J_2 \xi).$$

eliminando entre estas igualdades el parámetro  $\xi$  (con la misma precisión), se obtiene

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2 T}{2V^2} J_2$$

que coincide con (72.6).

manera cualitativa la transición de un líquido a un gas. Esta fórmula debe dar resultados correctos en ambos casos límite. Para los gases enrarecidos, debe transformarse en las fórmulas que son válidas para los gases perfectos. En cambio, cuando se aumenta la densidad, cuando el gas se aproxima al estado líquido, debe tener en cuenta la compresibilidad limitada de la materia. Una fórmula de este tipo describirá entonces cualitativamente el comportamiento del gas también en la región intermedia.

Para deducir una tal fórmula estudiaremos más detenidamente la desviación respecto del carácter perfecto a altas temperaturas. Como en los párrafos precedentes, consideraremos primero un gas monoatómico; por las mismas razones que antes, todas las fórmulas que se obtienen serán aplicables en igual medida a los gases poliatómicos.

Las características de la interacción de los átomos de un gas descritas en el § 72 (figura 10) permiten determinar la forma de los primeros términos del desarrollo de  $B(T)$  en potencias de la inversa de la temperatura; supondremos aquí que la razón

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \quad (74.1)$$

Teniendo en cuenta que  $U_{12}$  es función solamente de la distancia  $r$  entre átomos, escribiremos en la integral (72.5)  $dV = 4\pi r^2 dr$ . Descomponiendo el dominio de integración respecto de  $r$  en dos partes, escribamos:

$$\int (1 - e^{-U_{12}/T}) dV = 4\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr + 4\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr.$$

Pero para valores de  $r$  entre 0 y  $2r_0$  la energía  $U_{12}$  es, en general, muy grande. Por ello, en la primera integral se puede despreciar la cantidad  $e^{-U_{12}/T}$  frente a la unidad. Esta integral resulta entonces igual a  $2b$ , donde

$$b = \frac{16}{3}\pi r_0^3.$$

Si consideramos  $r_0$  como el « radio » del átomo,  $b$  es el cuádruplo de su « volumen » (para los gases poliatómicos, la constante  $b$  no es igual, claro está, al cuádruplo del « volumen » de la molécula).

En la segunda integral,  $U_{12}$  no es en ningún punto mayor en valor absoluto que  $U_0$  (fig. 10). Por consiguiente,  $-U_{12}/T$  en esta integral es siempre pequeño comparado con la unidad; incluso cuando  $U_{12} = -U_0$ , es  $U_0/T \ll 1$ . Por consiguiente, cabe desarrollar  $e^{-U_{12}/T}$  en serie de potencias de  $U_{12}/T$ , limitándonos solamente a los dos primeros términos del desarrollo. La segunda integral es entonces igual a:

$$\frac{1}{T} \int_{2r_0}^{\infty} 4\pi U_{12} r^2 dr.$$

Dado que en todo el dominio de integración  $U_{12}$  es negativa, también será negativa la integral; la escribiremos en la forma  $-2a/T$ , donde  $a$  es una constante positiva.

Así hemos encontrado que

$$B(T) = b - a/T. \quad (74.2)$$

Substituyendo este resultado en (72.4), se obtiene la energía libre de un gas en la forma

$$F = F_p + \frac{N^2}{V} (Tb - a). \quad (74.3)$$

Substituyendo, en cambio, en (72.7) encontraremos el potencial termodinámico:

$$\Phi = \Phi_p + NP(b - a/T). \quad (74.4)$$

La fórmula de interpolación buscada se puede obtener a partir de la fórmula (74.3), que por sí sola no satisface las condiciones necesarias, ya que no tiene en cuenta la compresibilidad limitada de la materia. Substituyamos en (74.3) la expresión para  $F_p$  dada por (42.4). Se obtiene entonces:

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT \left( \ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (74.5)$$

En la deducción de la fórmula (72.4) para la energía libre de un gas hemos supuesto que éste, aunque no se encuentra suficientemente enrarecido para que sea posible considerarlo como un gas perfecto, posee, sin embargo, un volumen suficientemente grande (de modo que quepa prescindir de las colisiones ternarias, cuaternarias, etc., de las moléculas), es decir, tanto que las distancias entre las moléculas en general son considerablemente mayores que sus dimensiones. Podemos decir que el volumen  $V$  del gas es en cualquier caso mucho mayor que  $Nb$ . Por lo tanto,  $Nb/V \ll 1$  y utilizando el hecho de que para  $x \ll 1$  se puede escribir  $\ln(1+x) \approx x$ , encontramos:

$$\ln(V-Nb) = \ln V + \ln \left( 1 - \frac{Nb}{V} \right) = \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

En consecuencia, (74.5) se puede escribir en la forma

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} (V - Nb) - \frac{N^2 a}{V}$$

$$= F_p - NT \ln \left( 1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (74.6)$$

En esta forma, la fórmula en cuestión satisface las condiciones antes impuestas, ya que para valores  $V$  grandes pasa a ser la fórmula para la energía libre de un gas perfecto, y para valores  $V$  pequeños, pone de manifiesto la imposibilidad de compimir ilimitadamente un gas (para  $V < Nb$  el argumento del logaritmo se hace negativo).

Conociendo la energía libre, se puede determinar la presión del gas:

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

o bien

$$\left( P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NT. \quad (74.7)$$

Ésta es precisamente la fórmula de interpolación buscada para la ecuación de estado de un gas real. Lleva el nombre de *ecuación de van der Waals*.

La fórmula de van der Waals es, por supuesto, tan sólo una de las innumerables fórmulas de interpolación posibles que satisfacen las condiciones impuestas y no existe ninguna razón física para elegir una de ellas en particular. La fórmula de van der Waals es únicamente la más simple y más cómoda \*.

A partir de (74.6) se puede hallar la entropía del gas:

$$S = S_p + N \ln \left( 1 - \frac{Nb}{V} \right), \quad (74.8)$$

y luego su energía  $E = F + TS$ :

$$E = E_p - \frac{N^2 a}{V}. \quad (74.9)$$

Se ve así que la capacidad calorífica  $C_v = (\partial E / \partial T)_V$  de un gas de van der Waals coincide con la capacidad calorífica de un gas perfecto, depende sólo de la temperatura y, en particular, puede ser constante. En cambio, la capacidad calorífica  $C_p$ , como es fácil comprobar (véase problema 1), depende no solamente de la temperatura, sino también del volumen y no puede, por ello, reducirse a una constante.

\* En las aplicaciones concretas de esta fórmula los valores de las constantes  $a$  y  $b$  deben elegirse de manera que se obtenga el mejor acuerdo con los datos experimentales. La constante  $b$  no debe considerarse entonces en modo alguno como el cuádruplo del «volumen de una molécula», ni aun en el caso de un gas monoatómico.

El segundo término en (74.9) corresponde a la energía de interacción de las moléculas del gas; naturalmente, este término es negativo, ya que entre las moléculas dominan en promedio las fuerzas de repulsión.

### PROBLEMAS

- Hallar  $C_p - C_v$  para un gas real representado por la fórmula de van der Waals.

*Solución.* Mediante la fórmula (16.10) y la ecuación de van der Waals, se encuentra:

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V-Nb)^2}.$$

- Hallar la ecuación de un proceso adiabático para un gas de van der Waals con capacidad calorífica  $C_v$  constante.

*Solución.* Substituyendo en (74.8)  $S_p = N \ln V + Nc_v \ln T$  (prescindimos de las constantes no esenciales) e igualando  $S$  a una constante, se encuentra la relación

$$(V-Nb)T^{c_v} = \text{const.}$$

Esta difiere de la ecuación correspondiente para un gas perfecto en la substitución de  $V$  por  $V - Nb$ .

- Para el mismo tipo de gas, hallar la variación de temperatura en la expansión en el vacío desde el volumen  $V_1$  hasta el volumen  $V_2$ .

*Solución.* En la expansión en el vacío se conserva constante la energía del gas. Por ello, a partir de la fórmula (74.9) (con  $E_p = Nc_v T$ ) se encuentra:

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{c_v} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

- Para un gas de van der Waals, hallar cómo depende de la temperatura el punto de inversión del efecto Joule-Thomson.

*Solución.* El punto de inversión se define por la igualdad  $(\partial T / \partial V)_p = T/V$  (véase (72.9)). Después de substituir  $T$  por el valor (74.7), se llega a una ecuación que debe resolverse simultáneamente con (74.7). Un cálculo algebraico conduce a la siguiente dependencia del punto de inversión respecto de la presión:

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{9b} \left( 2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a} P} \right)^2$$

Para cada presión  $P < a/3b^2$ , se tienen dos puntos de inversión, entre los que la derivada  $(\partial T / \partial P)_W$  es positiva, y fuera de este intervalo de temperaturas dicha derivada es negativa. Para  $P > a/3b^2$ , los puntos de inversión no existen y se tiene constantemente  $(\partial T / \partial P)_W < 0$  \*.

---

\* Al caso considerado al final del § 72 corresponde el punto de inversión superior cuando  $P \rightarrow 0$  ( $T_{\text{inv}} = 2a/b$ ). El punto de inversión inferior puede dejar de existir en un gas para pequeños valores de  $P$  debido a su condensación en líquido.

### § 75. Gas totalmente ionizado

El método de cálculo de las magnitudes termodinámicas de un gas real que acabamos de exponer es evidentemente inadecuado para un gas constituido por partículas cargadas que interactúan según la ley de Coulomb, ya que en este caso las integrales que aparecen en las fórmulas son divergentes. Por ello, un gas de este tipo exige un estudio especial.

Consideremos un gas totalmente ionizado (un *plasma*). Las cargas de sus partículas las designaremos por  $z_a e$ , donde el subíndice  $a$  distingue las diferentes especies de iones ( $e$  es la carga elemental,  $z_a$  son números enteros positivos y negativos). Sea, además,  $n_{a0}$  el número de iones de especie  $a$ -ésima por unidad de volumen del gas. El gas en conjunto es, por supuesto, eléctricamente neutro, es decir,

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \quad (75.1)$$

Supondremos que el gas se aparta poco del comportamiento de un gas perfecto. Para ello es necesario, en cualquier caso, que la energía media de interacción coulombiana de dos iones [ $\sim (ze)^2/r$ , donde  $r \sim n^{-1/3}$  es la distancia media entre iones] sea pequeña comparada con la energía cinética media de los mismos ( $\sim T$ ). De esta manera, debe ser  $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$  o bien

$$n \ll \left( \frac{T}{z^2 e^2} \right)^3. \quad (75.2)$$

Para calcular las magnitudes termodinámicas de un gas de este tipo hay que empezar por determinar el incremento  $E_{\text{coul}}$  de su energía (por comparación con la energía de un gas perfecto) debido a la interacción coulombiana de sus partículas. Conforme es sabido por electrostática, la energía de interacción eléctrica de un sistema de partículas cargadas se puede escribir como igual a la mitad de la suma de los productos de las cargas por los potenciales del campo creado por todas las restantes cargas en los puntos en que se encuentran las primeras. En el presente caso es

$$E_{\text{Coul}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \phi_a, \quad (75.3)$$

donde  $\phi_a$  es el potencial del campo que actúa sobre un ion de especie  $a$  debido a las otras cargas. Para calcular estos potenciales procederemos de la siguiente manera \*.

Cada uno de los iones crea en torno de sí una *nube iónica* (de simetría esférica en promedio) no uniformemente cargada. Con otras palabras, si se elige uno cualquiera de los iones del gas y se considera la densidad de distribución de los otros iones respecto del ion dado, esta densidad dependerá sólo de la distancia  $r$  al centro.

\* El método expuesto fue aplicado por DEBYE y HÜCKEL para el cálculo de las magnitudes termodinámicas de los electrolitos fuertes (1923).

Designemos la densidad de distribución de los iones (de especie  $a$ ) en esta nube por  $n_a$ . La energía potencial de cada ion de especie  $a$  en el campo eléctrico alrededor del ion considerado es  $z_a e \phi$ , donde  $\phi$  es el potencial de este campo. Por consiguiente, según la fórmula de Boltzmann (38.6) tenemos:

$$n_a = n_{a0} e^{-z_a e \phi / T} \quad (75.4)$$

El factor constante se ha hecho igual a  $n_{a0}$ , puesto que lejos del centro (donde  $\phi \rightarrow 0$ ) la densidad de la nube iónica debe convertirse en la densidad iónica media del gas.

El potencial  $\phi$  del campo en la nube iónica está ligado con la densidad de cargas en la misma (igual a  $\sum_a z_a n_a$ ) por la ecuación electrostática de Poisson:

$$\Delta \phi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \quad (75.5)$$

Las fórmulas (75.4-5) constituyen, juntas, el sistema de ecuaciones del campo eléctrico «autoconsistente» de electrones y iones.

En virtud de la hipótesis que hemos hecho acerca del carácter relativamente débil de la interacción de los iones, la energía  $ez_a \phi$  es pequeña comparada con  $T$  y la fórmula (75.4) se puede escribir aproximadamente en la forma

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} ez_a}{T} \phi. \quad (75.6)$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (75.5) y teniendo en cuenta la condición (75.1) que traduce el carácter neutro del gas en conjunto, obtendremos la ecuación

$$\Delta \phi - \kappa^2 \phi = 0 \quad (75.7)$$

donde se ha introducido la notación

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_{a0} z_a^2. \quad (75.8)$$

La magnitud  $\kappa$  tiene las dimensiones de la inversa de una longitud.

La solución con simetría esférica de la ecuación (75.7) es

$$\phi = \text{const} \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

En la inmediata vecindad del centro, el campo debe transformarse en el campo puramente coulombiano de la carga dada (cuya magnitud representamos por  $z_b e$ ). Con otras palabras, para valores suficientemente pequeños de  $r$ , debe ser  $\phi \approx ez_b/r$ ; se ve, por consiguiente, que hay que hacer  $\text{const} = z_b e$ , de modo que la distribución

buscada de potencial viene dada por la fórmula

$$\phi = ez_b \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (75.9)$$

De paso, vemos también que el campo se hace muy pequeño a distancias que son grandes comparadas con  $1/\kappa$ . Por ello, la longitud  $1/\kappa$  se puede considerar como elemento determinante de las dimensiones de la nube iónica creada por el ion dado (se la llama también *radio de Debye-Hückel*). Todos los cálculos efectuados aquí suponen, claro está, que este «radio» es grande comparado con las distancias medias entre iones [esta condición coincide, evidentemente, con la condición (75.2)].

Desarrollando el potencial (75.9) en serie para valores  $\kappa r$  pequeños, encontramos:

$$\phi = \frac{ez_b}{r} - ez_b \kappa + \dots$$

Los términos omitidos se anulan para  $r = 0$ . El primer término es el campo coulombiano del propio ion. En cuanto al segundo, este término es, evidentemente, el potencial creado por todos los demás iones de la «nube» en el punto en que se encuentra el ion considerado; ésta es precisamente la cantidad que debe substituirse en la fórmula (75.3):

$$\phi_a = -ez_a \kappa.$$

Así, pues, obtenemos la siguiente expresión para la «parte coulombiana» de la energía del plasma:

$$E_{\text{Coul}} = -\frac{V}{2} \kappa e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -Ve^3 \left( \frac{\pi}{T} \right)^{\frac{1}{2}} (\sum_a n_{a0} z_a^2)^{3/2}, \quad (75.10)$$

o bien, introduciendo los números totales de los diferentes iones en el gas  $N_a = n_{a0} V$ :

$$E_{\text{Coul}} = -e^3 \left( \frac{\pi}{TV} \right)^{\frac{1}{2}} (\sum_a N_a z_a^2)^{3/2}. \quad (75.11)$$

Esta energía es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura y del volumen del gas.

Integrando la relación termodinámica  $E/T^2 = -(\partial/\partial T)(F/T)$ , se puede hallar a partir de  $E_{\text{coul}}$  la correspondiente contribución a la energía libre:

$$F = F_p - \frac{2e^3}{3} \left( \frac{\pi}{TV} \right)^{\frac{1}{2}} (\sum_a N_a z_a^2)^{3/2} \quad (75.12)$$

(la constante de integración hay que tomarla igual a cero, ya que para  $T \rightarrow \infty$  debe ser  $F = F_p$ ). De aquí se sigue la presión

$$P = \frac{T}{V} \sum N_a - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \left( \frac{\pi}{T} \right)^{\frac{1}{2}} (\sum_a N_a z_a^2)^{3/2}. \quad (75.13)$$

El potencial termodinámico se obtiene a partir de  $F$  de la misma manera como se hizo en el § 72 [es decir, considerando el segundo término en (75.12) como una pequeña corrección a  $F_p$ ]:

$$\Phi = \Phi_p - \frac{2e^3}{3T} \left( \frac{\pi P}{\sum N_a} \right)^{\frac{1}{2}} (\sum_a N_a z_a^2)^{3/2}. \quad (75.14)$$

En la teoría expuesta se supone que el plasma se encuentra lejos de la degeneración, es decir, que obedece a la estadística de Boltzmann. En principio, son posibles ciertas condiciones en las que la componente electrónica del gas está ya degenerada y, al mismo tiempo, el papel que representa en él la interacción entre las partículas es pequeño, es decir, el gas es « casi perfecto ». Al final del § 56 se señaló que una tal situación se presenta para densidades muy grandes del gas degenerado (en cuanto al « gas nuclear », gracias a la gran masa de los núcleos, éste puede encontrarse todavía lejos de la degeneración). En este caso, los cálculos efectuados más arriba son inaplicables. A temperaturas que son del orden de magnitud de la temperatura de degeneración, el papel principal (en las correcciones a las magnitudes termodinámicas de un gas perfecto) en un plasma degenerado lo representa la parte de intercambio de la interacción eléctrica de los electrones, parte que en el caso clásico carecía de importancia y no tuvimos en cuenta. Además, al calcular la interacción « autoconsistente » de los electrones y de los iones, es ahora ya imposible considerar el movimiento de los electrones como cuasiclásico \*.

## § 76. Método de las funciones de correlación

La ventaja del método de Deybe Hückel expuesto en el párrafo que precede consiste en su simplicidad y en su claridad desde el punto de vista físico. Por otra parte, su inconveniente principal estriba en la imposibilidad de generalizarlo para el cálculo de las aproximaciones siguientes respecto de la concentración. Expondremos, por ello, sucintamente también otro método (propuesto por N. N. BOGORIUBOV, 1946) que, aunque más complicado, permite en principio calcular los tér-

\* Los cálculos para este caso han sido efectuados por A. A. VEDENOV, ZhETF, 36, 641 (1959).

Para temperaturas suficientemente bajas, resulta ventajosa desde el punto de vista termodinámico la distribución ordenada de los núcleos en forma de « red cristalina » en vez de su movimiento desordenado en el gas. En estas condiciones, cambia el carácter de las correcciones ligadas con la interacción de los electrones y de los núcleos (cf. la nota en la pág. 393).

minos siguientes del desarrollo de las magnitudes termodinámicas.

Este método se basa en las llamadas *funciones de correlación* entre las posiciones simultáneas de varias partículas en puntos dados del espacio. La más sencilla y a la vez la más importante de entre ellas es la función de correlación binaria  $w_{ab}$ , proporcional a la probabilidad de encontrar a la vez dos partículas (dos iones) en puntos dados  $\mathbf{r}_a$  y  $\mathbf{r}_b$  (los iones  $a$  y  $b$  pueden ser tanto de la misma especie como de especies diferentes). Teniendo en cuenta la isotropía y la homogeneidad del gas, esta función depende, claro está, tan sólo de  $r = |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$ . Eligiremos el coeficiente de normalización en la función  $w_{ab}$  de tal manera, que ésta tienda a la unidad para  $r \rightarrow \infty$ ; entonces

$$\iint w_{ab} dV_a dV_b = 1$$

Si se conoce la función  $w_{ab}$ , la energía buscada  $E_{\text{Coul}}$  se puede hallar mediante integración de acuerdo con la fórmula evidente

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{2V^2} \sum_a \sum_b N_a N_b \iint u_{ab} w_{ab} dV_a dV_b \quad (76.1)$$

donde la suma se extiende a todas las especies de iones y  $u_{ab}$  es la energía de interacción coulombiana de un par de iones a la distancia  $r$ .

Según la fórmula de distribución de Gibbs, la función  $w_{ab}$  viene dada por la expresión siguiente:

$$w_{ab} = \frac{1}{V^{N-2}} \int \exp\left\{-\frac{F - F_p - U}{T}\right\} dV_1 dV_2 \dots dV_{N-2} \quad (76.2)$$

donde  $U$  es la energía de interacción coulombiana de todos los iones y la integración se extiende a las coordenadas de todos ellos, excluidos los dos iones dados. Para un cálculo aproximado de esta integral emplearemos el siguiente método.

Derivemos la igualdad (76.2) respecto de las coordenadas del ion  $b$ :

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{w_{ab}}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{TV} \sum_c N_c \int \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} w_{abc} dV_c \quad (76.3)$$

donde la suma en el último término se extiende a todas las especies de iones y  $w_{abc}$  es la función de correlación ternaria, definida de acuerdo con

$$w_{abc} = \frac{1}{V^{N-3}} \int \exp\left\{-\frac{F - F_p - U}{T}\right\} dV_1 dV_2 \dots dV_{N-3}$$

por analogía con (76.2).

Suponiendo el gas suficientemente enrarecido y considerando solamente los términos de primer orden, podemos expresar la función de correlación ternaria mediante las de correlación binaria. En efecto, prescindiendo de la posibilidad de que los tres iones se encuentren todos próximos entre sí, tenemos

$$\omega_{abc} = \omega_{ab}\omega_{bc}\omega_{ac}.$$

Dentro de la misma aproximación, podemos admitir que incluso los pares de partículas no se encuentran tan próximas una de otra que  $\omega_{ab}$  difiera apreciablemente de la unidad. Introduciendo las pequeñas cantidades

$$\omega_{ab} = \omega_{ab} - 1 \quad (76.4)$$

y prescindiendo de sus potencias de grado superior, podemos escribir:

$$\omega_{abc} = \omega_{ab} + \omega_{bc} + \omega_{ac} + 1. \quad (76.5)$$

Substituyendo esta expresión en la integral del segundo miembro de (76.3), queda sólo el término con  $\omega_{ac}$ ; los demás se anulan idénticamente en virtud de la isotropía del gas. En el primer término del segundo miembro de (76.3) basta hacer  $\omega_{ab} = 1$ . De esta manera,

$$\frac{\partial \omega_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{1}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{TV} \sum_c N_c \int \omega_{ac} \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} dV_c.$$

Formemos ahora la divergencia de ambos miembros de esta igualdad, recordando que

$$u_{ab} = \frac{z_a z_b e^2}{r}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$$

y teniendo en cuenta la conocida fórmula

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Hecho esto, la integración pasa a ser trivial debido a la presencia de la función  $\delta$ , y obtenemos:

$$\Delta \omega_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi z_a z_b e^2}{T} \delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2 z_b}{TV} \sum_c N_c z_c \omega_{ac}(\mathbf{r}). \quad (76.6)$$

Para la solución de este sistema de ecuaciones cabe buscar una expresión de la

forma

$$\omega_{ab}(\mathbf{r}) = z_a z_b \omega(\mathbf{r}) \quad (76.7)$$

con lo que el sistema se reduce a una sola ecuación

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{T} \delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2}{TV} \sum_c N_c z_c^2 \cdot \omega(\mathbf{r}). \quad (76.8)$$

Esta ecuación final tiene la misma forma que la ecuación (75.7) en el método de Deybye-Hückel [el término con la función  $\delta$  en (76.8) coincide con la condición de contorno para  $r \rightarrow 0$  impuesta a la función  $\phi(r)$  en (75.7)]. Es fácil ver que de esta manera obtenemos para la energía  $E_{\text{Coul}}$  el resultado precedente.

En la siguiente aproximación, el cálculo es más laborioso. En particular, la hipótesis (76.5) resulta ahora insuficiente y hay que introducir correlaciones ternarias que no se reducen ya a las binarias. Para ellas se obtiene una ecuación, análoga a la (76.3), que contiene las correlaciones cuaternarias, las cuales, sin embargo, en la presente aproximación (la segunda) se reducen a las ternarias \*.

### § 77. El cálculo del coeficiente del virial en mecánica cuántica

Al calcular los coeficientes del virial en los §§ 72-74 hemos partido de la estadística clásica, lo que está justificado prácticamente siempre. Sin embargo, posee un interés metódico el problema de calcular estos coeficientes en el caso cuántico; este caso puede presentarlo realmente el helio a temperaturas suficientemente bajas. Veamos cómo es posible calcular el segundo coeficiente del virial teniendo en cuenta la cuantificación de la interacción binaria de las partículas del gas (BETH y UHLENBECK, 1937). Consideraremos un gas monoatómico cuyos átomos carecen de momento cinético electrónico; pensando en el caso del helio, supondremos también, para concretar, que los núcleos de los átomos no tienen spin y que los átomos obedecen a la estadística de Bose.

En la aproximación que nos interesa, basta conservar en la fórmula (35.3), que define el potencial  $\Omega$ , solamente los tres primeros términos de la suma respecto de  $N$ :

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \sum_n e^{\mu - E_{1n}/T} + \sum_n e^{2\mu - E_{2n}/T} \right\}. \quad (77.1)$$

$E_{1n}$  representan aquí los niveles de energía de un átomo individual, y  $E_{2n}$ , los niveles de energía del sistema de dos átomos en interacción. Nuestro objetivo es calcular

\* Los términos del siguiente orden en las magnitudes termodinámicas de un plasma han sido efectivamente calculados (siguiendo otro método) por A. A. VEDENOV y A. I. LARKIN, ZhETF, 36, 1133 (1959).

tan sólo aquellos términos correctivos en las magnitudes termodinámicas que están ligados con la interacción directa de los átomos; en cuanto a las correcciones debidas a los efectos cuánticos de intercambio, que aparecen ya en un gas perfecto, se determinan por la fórmula (55.15), según la cual la parte de «intercambio» del segundo coeficiente del virial (en el caso de la estadística de Bose) es igual a

$$B_{\text{ic}} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\pi \hbar^2}{m T} \right)^{3/2}. \quad (77.2)$$

De esta manera nuestro problema queda reducido a calcular la suma

$$Z^{(2)} = \sum_n e^{2\mu - E_{2n}/T}$$

de la que hay que restar todavía la expresión que se obtendría para dos átomos que no interactúan entre sí.

Los niveles de energía  $E_{2n}$  se componen de la energía cinética del movimiento del centro de masas de ambos átomos ( $p^2/4m$ , donde  $p$  es el impulso de este movimiento y  $m$  la masa del átomo) y de la energía de su movimiento relativo. Esta última la representaremos por  $\varepsilon$ ;  $\varepsilon$  es uno de los niveles de energía de una partícula de masa  $m/2$  (masa reducida de los dos átomos) que se mueve en el campo central  $U_{12}(r)$  ( $U_{12}$  es la energía potencial de interacción de los átomos). El movimiento del centro de masas es siempre cuasiclásico y, efectuando como siempre la integración respecto de sus coordenadas e impulsos (cf. § 42), tendremos:

$$Z^{(2)} = V e^{2\mu/T} \left( \frac{m T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n e^{-\varepsilon/T}.$$

Si designamos por  $Z_{\text{int}}$  aquellas parte de la suma  $Z^{(2)}$  que está ligada con la interacción de las partículas, podemos escribir  $\Omega$  en la forma

$$\Omega = \Omega_p - T V e^{2\mu/T} \left( \frac{m T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} Z_{\text{int}}.$$

Considerando el segundo término como una pequeña adición al primero y expresándolo en función de  $T$ ,  $V$  y  $N$  [mediante la fórmula (45.5) para el potencial químico de un gas perfecto], resulta para la energía libre la expresión

$$F = F_p - T \frac{8N^2}{V} \left( \frac{\pi \hbar^2}{m T} \right)^{3/2} Z_{\text{int}}.$$

Derivando respecto de  $V$  obtenemos la presión, con lo que la parte del coeficiente del virial determinada por la interacción de los átomos, que es la que nos interesa, es igual a

$$B_{\text{int}}(T) = -8 \left( \frac{\pi \hbar^2}{m T} \right)^{3/2} Z_{\text{int}}. \quad (77.3)$$

El espectro de los niveles de energía  $\epsilon$  está formado por un espectro discreto de valores negativos (que corresponden al movimiento relativo finito de los átomos) y un espectro continuo de valores positivos (movimiento infinito). Representaremos los primeros por  $\epsilon_n$ ; en cuanto a los segundos, se pueden escribir en la forma  $p^2/m$ , donde  $p$  es el impulso del movimiento relativo de los átomos que, a gran distancia, se separan unos de otros. La suma

$$\sum_n e^{|\epsilon_n|/T}$$

extendida al espectro discreto figura toda ella en  $Z_{\text{int}}$ . En cambio, de la integral respecto del espectro continuo hay que separar la parte que corresponde al movimiento libre de las partículas sin interacción. Para ello aplicaremos el siguiente procedimiento.

A grandes distancias  $r$ , la función de onda de un estado estacionario con momento cinético orbital  $l$  y energía positiva  $p^2/m$  tiene la forma asintótica \*

$$\psi = \frac{\text{const}}{r} \sin \left( \frac{p}{\hbar} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right)$$

donde las fases  $\delta_l = \delta_l(p)$  dependen de la forma concreta del campo  $U_{12}(r)$ . Supongamos, de manera formal, que el intervalo de variación de la distancia  $r$  está limitado por un valor  $R$  muy grande, pero finito. Entonces el impulso  $p$  sólo podrá tomar una sucesión discreta de valores, determinados por la condición de contorno que impone la anulación de  $\psi$  para  $r = R$ :

$$\frac{p}{\hbar} R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi$$

donde  $s$  son números enteros. Pero, para  $R$  grande, la sucesión de estos valores es muy densa y en la suma

$$\sum_p e^{-p^2/mT}$$

se puede pasar a la integración. Para ello, multiplicaremos la expresión que se suma, para un valor dado de  $l$ , por

$$ds = \frac{1}{\pi} \left( \frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) dp$$

---

\* Véase *Mecánica cuántica*, § 33.