

CAPÍTULO XI

FÍSICA ESTADÍSTICA

§ 93. Ciertos datos sobre la teoría de las probabilidades

Supongamos que cierto sistema macroscópico¹⁾ se encuentra en el estado prefijado. Sea que cierta magnitud x , característica para nuestro sistema, puede tener valores discretos:

$$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_h, \dots, x_g.$$

Realicemos en este sistema una gran cantidad N de mediciones de la magnitud x , reduciendo el sistema antes de cada medición a un mismo estado inicial. En lugar de efectuar en un mismo sistema mediciones reiteradas, es posible tomar N sistemas iguales, que se hallen en un mismo estado y realizar una sola medición de la magnitud x en todos estos sistemas. Semejante conjunto de iguales sistemas en el mismo estado, recibe el nombre de *conjunto estadístico*.

Supongamos que N_1 mediciones dieron el resultado x_1 , N_2 mediciones, el resultado x_2 , . . . , N_i mediciones, el resultado x_i , etc. ($\sum N_i = N$ es el número de sistemas en el conjunto). La magnitud N_i/N denomínase *frecuencia relativa* de aparición del resultado x_i , mientras que el límite de esta magnitud, obtenido al tender N al infinito, es decir,

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad (93.1)$$

se denomina *probabilidad de aparición del resultado x_i* . Para simplificar las fórmulas, en adelante escribiremos la expresión para la probabilidad en la forma N_i/N , sobreentendiendo que se realiza el paso al límite con $N \rightarrow \infty$.

Como $\sum N_i = N$,

$$\sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1, \quad (93.2)$$

o sea, la suma de las probabilidades de todos los posibles resultados de las mediciones es igual a uno.

La probabilidad de obtener el resultado x_i o x_h

$$P_{i \text{ o } h} = \frac{N_i + N_h}{N} = \frac{N_i}{N} + \frac{N_h}{N} = P_i + P_h.$$

De este modo, hemos llegado al *teorema de la suma de las probabilidades*, que afirma que

$$P_{i \text{ o } h} = P_i + P_h. \quad (93.3)$$

¹⁾ Llamamos macroscópico a un sistema formado por un número enorme de partículas (moléculas, átomos, iones, electrones).

Sea que un sistema está caracterizado por dos magnitudes x e y , con la particularidad de que ambas magnitudes pueden tomar valores discretos, siendo la probabilidad de su aparición

$$P(x_i) = \frac{N(x_i)}{N} \quad \text{y} \quad P(y_h) = \frac{N(y_h)}{N}.$$

Hallemos la probabilidad $P(x_i, y_h)$ de que durante cierta medición de x obtendremos el resultado x_i , mientras que para y , el resultado y_h . El resultado x_i será obtenido con un número de mediciones igual a $N(x_i) = P(x_i)N$. Si el valor de la magnitud y no depende del valor de la magnitud x , el resultado y_h se obtendrá al mismo tiempo que x_i en una cantidad de casos

$$N(x_i, y_h) = N(x_i) \cdot P(y_h) = (P(x_i)N) P(y_h)$$

($N(x_i)$ desempeña para y el papel de N). La probabilidad buscada será igual a

$$P(x_i, y_h) = \frac{N(x_i, y_h)}{N} = P(x_i) P(y_h).$$

Hemos llegado al *teorema de multiplicación de las probabilidades*, de acuerdo con el cual *la probabilidad de la aparición simultánea de acontecimientos estadísticamente independientes es igual al producto de las probabilidades de dichos acontecimientos*:

$$P(x_i, y_h) = P(x_i) P(y_h). \quad (93.4)$$

Conociendo la probabilidad de aparición de diversos resultados de las mediciones, puede ser hallado el valor medio de todos ellos. De la definición de la media

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i N_i x_i}{N} = \sum P_i x_i. \quad (93.5)$$

Difundamos los resultados hallados al caso, cuando la magnitud x , que caracteriza el sistema, puede tomar una serie ininterrumpida de valores de 0 a ∞ . En este caso, se dice que la magnitud x tiene un espectro continuo (o ininterrumpido) de valores (en el caso anterior el espectro de valores era discreto).

Tomemos una magnitud a muy pequeña (digamos, $a = 10^{-6}$) y hallemos el número de mediciones ΔN_0 con las que $0 < x < a$, ΔN_1 , con las que $a < x < 2a$, . . . , ΔN_x con las que el resultado de las mediciones se encuentra en el intervalo de x a $x + a$, etc. La probabilidad de que el resultado de las mediciones se halle en el intervalo desde cero hasta a , es igual a $\Delta P_0 = \Delta N_0/N$, en el intervalo desde a hasta $2a$ $\Delta P_1 = \Delta N_1/N$, . . . , en el intervalo desde x hasta $(x + a)$, $\Delta P_x = \Delta N_x/N$. Tracemos el eje x y construyamos hacia arriba de él, bandas de anchura a y altura $\Delta P_x/a$ (fig. 93.1, a). El diagrama escalonado obtenido recibe el nombre de *histograma*.

El área de la banda, cuyo extremo izquierdo tiene la coordenada x , es igual a ΔP_x , mientras que el área de todo histograma, a la unidad (véase (93.2)).

El histograma caracteriza de modo evidente la probabilidad de obtención de los resultados de las mediciones contenidas en diversos intervalos de anchura a . Mientras menor es la anchura del intervalo a , con mayor detalle será caracterizada la distribución de las probabilidades de los valores de la magnitud x . En el límite, con $a \rightarrow 0$, la línea escalonada que limita el histograma, se convierte

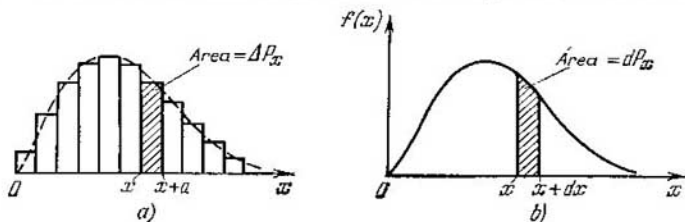


Fig. 93.1

en una curva suave (fig. 93.1, b). La función $f(x)$ que determina de forma analítica esta curva, recibe el nombre de *función de distribución de las probabilidades*.

En correspondencia con el procedimiento de construcción de la curva de distribución, el área de una columna de anchura dx (véase la fig. 93.1, b) es igual a la probabilidad de que el resultado de la medición se encuentre en los límites desde x hasta $x + dx$. Designando esta probabilidad por dP_x , podemos escribir que

$$dP_x = f(x) dx. \quad (93.6)$$

El índice « x » en dP indica que tenemos en cuenta la probabilidad para un intervalo, cuyo extremo izquierdo se halla en un punto con coordenada x . El área limitada con la curva de distribución, como la del histograma, es igual a uno. Esto significa que

$$\int f(x) dx = \int dP_x = 1. \quad (93.7)$$

La integración se realiza por todo el intervalo de los posibles valores de la magnitud x . La fórmula (93.7) es análoga a (93.2).

Conociendo la función de distribución $f(x)$ podemos hallar el valor medio de los resultados de las mediciones de la magnitud x . En $dN_x = N dP_x$ casos se obtiene un resultado igual a x . La suma de tales resultados se determina con la expresión $x dN_x = xN dP_x$.

La suma de todos los posibles resultados es igual a $\int x dN_x =$

$= \int xN dP_x$. Dividiendo esta suma por el número de mediciones N , obtenemos el valor medio de la magnitud x :

$$\langle x \rangle = \int x dP_x. \quad (93.8)$$

Esta fórmula es análoga a (93.5).

Poniendo en (93.8) la expresión (93.6) para dP_x llegamos a la fórmula

$$\langle x \rangle = \int xf(x) dx. \quad (93.9)$$

Razonamientos análogos nos conducen a que el valor medio de cierta función $\varphi(x)$ puede ser calculado con la fórmula

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int \varphi(x) f(x) dx. \quad (93.10)$$

Por ejemplo,

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx. \quad (93.11)$$

§ 94. Carácter del movimiento térmico de las moléculas

Si un gas está en equilibrio, sus moléculas se mueven en absoluto desorden, de manera caótica. Todas las direcciones de movimiento son equiprobables, a ninguna de ellas se le puede dar preferencia con relación a las demás direcciones. Por su magnitud, las velocidades de las moléculas pueden ser las más diferentes. Después de cada choque con otras moléculas, la magnitud de la velocidad de la molécula dada, hablando en general, debe variar, con la particularidad de que con igual probabilidad puede tanto crecer, como disminuir.

La variación de las velocidades de las moléculas durante los choques transcurre de forma casual. Puede ocurrir, que cierta molécula en una gran serie de choques sucesivos, recibirá energía por parte de sus parejas durante los choques, por lo que su energía superará considerablemente el valor medio $\langle e \rangle$. No obstante, si incluso nos imaginamos el caso completamente fantástico, durante el que todas las moléculas del gas se paran, transmitiendo su energía a una sola molécula, también entonces la energía de ésta y, por lo tanto, su velocidad será finita. Así que la velocidad de las moléculas de gas no pueden, por regla, tener valores a partir de cierta $v_{\text{máx}}$ y hasta ∞ . Tomando en consideración que son poco probables las transformaciones, que podrían conducir a la concentración en una molécula de una parte notable de la energía sumaria de todas las moléculas, podemos afirmar que velocidades con valores mucho mayores en comparación con el valor medio de la velocidad pueden realizarse

muy rara vez. De este mismo modo, está prácticamente excluido, que como resultado de los choques la velocidad de la molécula se haga con exactitud igual a cero. Es decir, son poco probables velocidades muy pequeñas o muy grandes en comparación con el valor medio de ésta, con esto, la probabilidad del valor v dado tiende a cero, tanto con $v \rightarrow 0$, como con $v \rightarrow \infty$. De lo expuesto se desprende que las velocidades de las moléculas se agrupan, fundamentalmente, cerca del más probable de los valores.

El carácter caótico del movimiento de las moléculas puede hacerse muy evidente por medio del siguiente procedimiento. Rodeemos

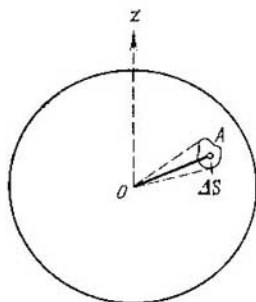


Fig. 94.1

el punto O con una esfera de radio r tomado al azar (fig. 94.1). Cualquier punto A en esta esfera determina una dirección de O a A . Por lo tanto, las direcciones por las que las moléculas de gas se mueven en cierto momento de tiempo, pueden ser prefijadas con puntos en la esfera. La equiprobabilidad de todas las direcciones conduce a que los puntos, que representan las direcciones de movimiento de las moléculas, se distribuyan por la esfera con densidad constante, igual al número N de moléculas que consideramos, dividido por el área de la esfera $4\pi r^2$. Los choques provocan el cambio de las direcciones de movimiento de las moléculas, a causa de lo cual la posición

de N puntos en la esfera cambia constantemente. Sin embargo, por ser el movimiento caótico, la densidad de los puntos en cualquier lugar de la esfera queda todo el tiempo invariable.

El número de probables direcciones en el espacio es infinitamente grande. Pero en cada momento de tiempo se realiza un número finito de direcciones, igual a la cantidad de moléculas que consideramos. Por esta causa, no tiene sentido plantear el problema acerca del número de moléculas que tienen la dirección prefijada de movimiento (representada con un punto en la esfera). En efecto, como el número de las posibles direcciones es infinitamente grande, mientras que el de moléculas finito, la probabilidad de que por una dirección determinada de modo riguroso se desplaza por lo menos una molécula, es igual a cero. Es justo el planteamiento del problema acerca de la cantidad de moléculas que se mueven en las direcciones próximas a la dada (determinada por el punto A en la esfera). A semejantes direcciones corresponden todos los puntos del elemento de la superficie de la esfera ΔS , tomado en el entorno del punto A (véase la fig. 94.1). Como los puntos que representan las direcciones de movimiento de las moléculas están distribuidas por la esfera uniforme-

mente, en los límites de ΔS habrá una cantidad de puntos, igual a

$$\Delta N_A = N \frac{\Delta S}{4\pi r^2}. \quad (94.1)$$

El índice A en ΔN nos indica que se tienen en cuenta las moléculas, cuyas direcciones de movimiento son cercanas a la dirección determinada por el punto A .

La razón $\Delta S/r^2$ es el ángulo sólido $\Delta\Omega$ que se apoya en el área ΔS . Por esto, la fórmula (94.1) puede ser escrita del modo siguiente:

$$\Delta N_A = N \frac{\Delta\Omega}{4\pi}. \quad (94.2)$$

Aquí, $\Delta\Omega$ es el ángulo sólido en cuyos límites están contenidas las direcciones de movimiento de las moléculas que consideramos. Recordemos que 4π es el ángulo sólido completo (que corresponde a toda la superficie de la esfera).

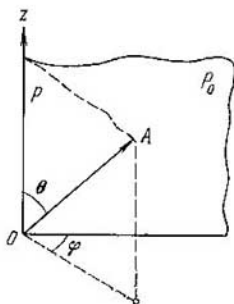


Fig. 94.2

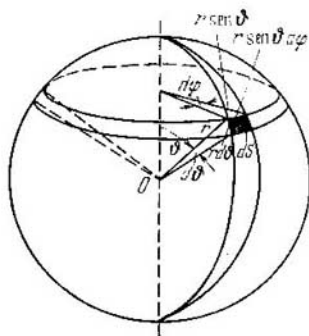


Fig. 94.3

La dirección del segmento OA puede ser prefijada mediante el ángulo polar θ y el ángulo azimutal φ (fig. 94.2). Por lo tanto, las direcciones de movimiento de las moléculas de un gas pueden ser caracterizadas, prefijando para cada molécula los valores de los ángulos θ y φ , contados a partir de cierta dirección fijada Oz y trazada por el plano P_0 (en calidad de la indicada dirección podemos tomar, por ejemplo, la de la normal a una superficie del recipiente que contiene el gas).

Rodeemos el origen de coordenadas O con una esfera de radio r y hallemos el elemento dS de la esfera que corresponda a los incrementos $d\theta$ y $d\varphi$ de los ángulos θ y φ (fig. 94.3). El elemento que consideramos es un rectángulo con lados $r d\theta$ y $r \sin \theta d\varphi$. Así,

pues,

$$dS = r^2 \operatorname{sen} \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \quad (94.3)$$

La expresión obtenida nos proporciona el elemento de la superficie $r = \text{const}$ en un sistema esférico de coordenadas.

Dividiendo la expresión (94.3) por r^2 , hallamos el elemento del ángulo sólido que corresponde a los intervalos de los ángulos desde ϑ hasta $\vartheta + d\vartheta$ y desde φ hasta $\varphi + d\varphi$:

$$d\Omega_{\vartheta, \varphi} \operatorname{sen} \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \quad (94.4)$$

Dos esferas con radios r y $r + dr$, dos conos con ángulo de abertura ϑ y $\vartheta + d\vartheta$ y dos planos que forman con P_0 los ángulos φ y $\varphi + d\varphi$, destacan en el espacio un paralelepípedo rectangular con lados $r \, d\vartheta$, $r \operatorname{sen} \vartheta \, d\varphi$ y dr (véase la fig. 94.3). El volumen de este paralelepípedo

$$dV = r^2 \operatorname{sen} \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi \quad (94.5)$$

es un elemento de volumen en un sistema esférico de coordenadas (un volumen que corresponde al incremento de las coordenadas r , ϑ , φ en dr , $d\vartheta$ y $d\varphi$).

Pasando en (94.2) de las deltas a las diferenciales y poniendo la expresión (94.4) para $d\Omega$, llegamos a la fórmula:

$$dN_{\vartheta, \varphi} = N \frac{d\Omega_{\vartheta, \varphi}}{4\pi} = N \frac{\operatorname{sen} \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{4\pi}. \quad (94.6)$$

Los índices ϑ y φ en dN indican que se tienen en cuenta las moléculas con direcciones de movimiento que corresponden a los intervalos de los ángulos desde ϑ hasta $\vartheta + d\vartheta$ y desde φ hasta $\varphi + d\varphi$.

§ 95. Número de choques de las moléculas contra la pared

Consideremos un gas que está en equilibrio, contenido en cierto recipiente. Tomemos un elemento de la superficie del recipiente ΔS y calculemos el número de choques de las moléculas contra este elemento en el transcurso del tiempo Δt .

De N moléculas que se encuentran en el recipiente, destaquemos aquellas dN_v que tienen una velocidad en los márgenes desde v hasta $v + dv$. Del número total de estas moléculas, tendrán direcciones de movimiento que se hallarán en el interior del ángulo sólido $d\Omega$ una cantidad de moléculas igual a

$$dN_{v, \vartheta, \varphi} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta, \varphi}}{4\pi} \quad (95.1)$$

(véase (94.6)). De las moléculas destacadas de este modo, durante el tiempo Δt al área ΔS llegarán y chocarán contra ella¹⁾ las moléculas contenidas en el cilindro oblicuo de base ΔS y altura $v \cos \vartheta \Delta t$ (fig. 95.1). La cantidad de estas moléculas

$$dv_{v, \vartheta, \varphi} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta, \varphi}}{4\pi} \frac{\Delta S v \cos \vartheta \Delta t}{V} \quad (95.2)$$

(V es el volumen del recipiente). Con el fin de obtener el número total de choques de las moléculas contra el área ΔS , hay que sumar la expresión (95.2) por el ángulo sólido 2π (que corresponde a la variación de ϑ desde 0 hasta $\pi/2$ y la variación de φ desde 0 hasta 2π) y por la velocidad en los márgenes desde 0 hasta $v_{\text{máx}}$, donde $v_{\text{máx}}$ es la mayor velocidad que pueden tener las moléculas en las condiciones dadas (véase el párrafo anterior).

Comencemos con la suma por las direcciones. Con este objeto, representemos $d\Omega$ en la forma $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ (véase (94.4)) e integremos la expresión (95.2) respecto de ϑ en los límites desde 0 hasta $\pi/2$ y respecto de φ en los márgenes desde cero hasta 2π :

$$dv_v = \frac{dN_v v \Delta S \Delta t}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

La integración por $d\varphi$ nos da 2π , la integración por $d\vartheta$ es igual a $1/2$. Por consiguiente,

$$dv_v = \frac{dN_v v \Delta S \Delta t}{4V}. \quad (95.3)$$

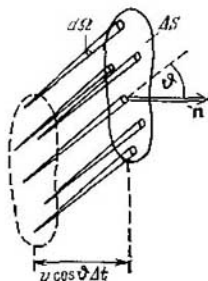


Fig. 95.1

Esta expresión nos proporciona la cantidad de choques contra el área ΔS , durante el tiempo Δt , de las moléculas que vuelan en las direcciones contenidas en los límites del ángulo sólido 2π y cuya velocidad alcanza magnitudes entre v y $v + dv$.

La suma por las velocidades nos da el número completo de choques de las moléculas contra el área ΔS durante el tiempo Δt :

$$v_{\Delta S, \Delta t} = \frac{\Delta S \Delta t}{4V} \int_0^{v_{\text{máx}}} v dN_v. \quad (95.4)$$

¹⁾ Claro está, que se puede objetar que parte de estas moléculas chocan durante su camino con otras moléculas, por lo que cambian la dirección de su movimiento y no llegan al área ΔS . Sin embargo, los choques no alteran el carácter caótico del movimiento de las moléculas: el paso de cierta cantidad de moléculas del grupo que se mueve hacia la pared a los grupos que van en otras direcciones, está acompañado del paso simultáneo de ese mismo número

La expresión

$$\frac{1}{N} \int_0^{v_{\text{máx}}} v dN_v$$

es el valor medio de la magnitud de la velocidad v . Sustituyendo en (95.4) la integral por el producto $N \langle v \rangle$, obtenemos

$$v_{\Delta S, \Delta t} = \frac{\Delta S \Delta t}{4V} N \langle v \rangle = \frac{1}{4} \Delta S \Delta t n \langle v \rangle. \quad (95.5)$$

Aquí, $n = N/V$ es igual al número de moléculas de gas por unidad de volumen.

Por fin, dividiendo la expresión (95.5) por ΔS y Δt , hallamos el número de choques de las moléculas de gas contra la unidad de superficie de la pared por unidad de tiempo:

$$v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (95.6)$$

El resultado obtenido quiere decir que el número de choques es proporcional a la cantidad de moléculas por unidad de volumen (la «concentración» de moléculas) y al valor medio de la magnitud de la velocidad de las moléculas¹⁾. Cabe señalar, que la magnitud (95.6) es la densidad del flujo de moléculas que «cae» sobre la pared.

Representémonos en el gas un área unitaria imaginaria. Si el gas está en equilibrio por dicha área, en ambas direcciones, volarán, por término medio, iguales cantidades de moléculas, con la particularidad de que la cantidad de moléculas que vuelan por la unidad de tiempo en cada una de las direcciones, también se determina con la fórmula (95.6).

Con una precisión salvo el coeficiente numérico, la expresión (95.6) puede ser obtenida mediante los siguientes razonamientos simplificados. Supongamos que las moléculas del gas sólo se mueven a lo largo de tres direcciones perpendiculares entre sí. Si el recipiente contiene N moléculas, en cualquier momento, a lo largo de cada una de las direcciones se desplazará $N/3$ moléculas, moviéndose la mitad de ellas (es decir, $N/6$ moléculas) a lo largo de la dirección dada hacia uno de los lados, la otra mitad, hacia el otro. Por lo tanto, en la dirección que nos interesa (por ejemplo, por la normal al elemento ΔS dado de la pared del recipiente) se mueve $1/6$ parte de las moléculas.

que moléculas de otros grupos al grupo que se mueve en dirección de la pared. Por esta causa, cuando se calcula la cantidad de moléculas que llegan hasta la pared, pueden no tomarse en consideración los choques entre las propias moléculas.

¹⁾ Se trata del módulo de la velocidad. El valor medio del vector de la velocidad de las moléculas es igual a cero cuando el gas está en equilibrio.

Además, supongamos que todas las moléculas se mueven a igual velocidad $\langle v \rangle$. En semejante caso, durante el tiempo Δt llegarán hasta el elemento de la pared ΔS todas las moléculas que hacia él vuelan, contenidas en el volumen de un cilindro con base ΔS y altura $\langle v \rangle \Delta t$ (fig. 95.2). El número de estas moléculas es igual a $\Delta v = (n/6) \Delta S \langle v \rangle \Delta t$. En correspondencia, el número de choques contra el área unitaria por unidad de tiempo es

$$v = \frac{1}{6} n \langle v \rangle. \quad (95.7)$$

La expresión obtenida sólo se distingue de (95.6) por el valor del factor numérico (1/6 en lugar de 1/4).

Conservando la suposición acerca del movimiento de las moléculas por tres direcciones perpendiculares entre sí, pero refutando la suposición sobre las velocidades iguales de las moléculas, hay que destacar del número de moléculas por unidad de volumen, aquellas dn_v moléculas cuyas velocidades se hallan en el intervalo desde v hasta $v + dv$. La cantidad de moléculas que tienen tales velocidades y que llegan al área ΔS durante el tiempo Δt , es igual a

$$dv_v = \frac{1}{6} dn_v \Delta S v \Delta t. \quad (95.8)$$

El número total de choques será obtenido integrando la expresión (95.8) respecto de las velocidades:

$$\Delta v = \int dv_v = \frac{1}{6} \Delta S \Delta t \int_0^{v_{\text{máx}}} v dn_v = \frac{1}{6} \Delta S \Delta t n \langle v \rangle.$$

Por fin, dividiendo Δv por ΔS y Δt llegamos a la fórmula (95.7). De este modo, la suposición sobre la igualdad de las velocidades de las moléculas no influye sobre el resultado que se obtiene para el número de choques de las moléculas contra la pared. No obstante, como veremos en el párrafo siguiente, este resultado hace variar el resultado de los cálculos de la presión.

§ 96. Presión del gas contra la pared

Las paredes de un recipiente que contiene gas sufren continuo bombardeo de las moléculas. Por esta causa, al elemento ΔS de la pared se comunica por segundo cierta cantidad de movimiento que es igual a la fuerza que actúa sobre ΔS . La razón entre dicha fuerza y la magnitud de ΔS nos proporciona la presión que el gas ejerce sobre la pared del recipiente. A causa del carácter caótico del movi-

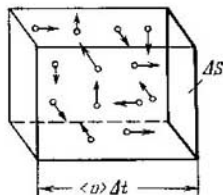


Fig. 95.2

miento de las moléculas, la presión del gas sobre diversos sectores de las paredes del recipiente es igual (claro está, si el gas está en estado de equilibrio).

Si suponemos que las moléculas botan de la pared según la ley de la reflexión especular ($\vartheta_{ref} = \vartheta_{inc}$) y que no cambia la magnitud de la velocidad de las moléculas ¹⁾, la cantidad de movimiento que se comunica durante el choque de la molécula contra la pared, será igual a $2mv \cos \vartheta$ (fig. 96.1; m es la masa de la molécula). Esta cantidad de movimiento está dirigida por la normal al área. Cada una de $dN_{v, \vartheta, \varphi}$ moléculas (véase (95.2)) comunica a la pared un impulso $2mv \cos \vartheta$, mientras que todas las moléculas comunican una cantidad de movimiento

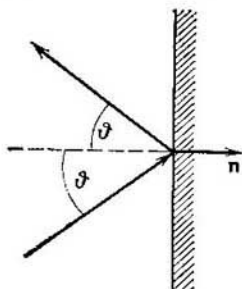


Fig. 96.1

$$\begin{aligned} dK_{v, \vartheta, \varphi} &= 2mv \cos \vartheta \, dN_{v, \vartheta, \varphi} = \\ &= dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta, \varphi}}{4\pi} \frac{2mv^2 \cos^2 \vartheta \Delta S \Delta t}{V}. \end{aligned}$$

Sumemos la expresión obtenida por las direcciones en los márgenes del ángulo sólido 2π (que corresponde a las variaciones de ϑ desde 0 hasta $\pi/2$ y a las variaciones de φ desde 0 hasta 2π).

Así, obtenemos la cantidad de movimiento que las moléculas comunican, cuyas velocidades tienen una magnitud desde v hasta $v + dv$:

$$dK_v = dN_v \frac{2mv^2 \Delta S \Delta t}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

(hemos puesto la expresión (94.4) para $d\Omega$). La integración por $d\varphi$ nos da 2π , la integral por $d\vartheta$ es igual a $1/3$. Por lo tanto,

$$dK_v = dN_v \frac{mv^2 \Delta S \Delta t}{3V}.$$

Después de integrar esta expresión por las velocidades desde 0 hasta $v_{\text{máx}}$, se obtiene la cantidad completa de movimiento que se comunica al área ΔS durante el tiempo Δt :

$$\Delta K = \frac{m \Delta S \Delta t}{3V} \int_0^{v_{\text{máx}}} v^2 \, dN_v. \quad (96.1)$$

¹⁾ En realidad, la interacción de las moléculas con la pared del recipiente tiene un carácter más complicado (véase la pág. 341) y las suposiciones que hemos hecho son justas sólo para el término medio de gran número de choques.

La expresión

$$\frac{1}{N} \int_0^{v_{\text{máx}}} v^2 dN_v$$

es el valor medio del cuadrado de las velocidades de las moléculas. Sustituyendo en (96.1) la integral por el producto $N \langle v^2 \rangle$, obtenemos

$$\Delta K = \frac{m \Delta S \Delta t}{3V} N \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \Delta S \Delta t$$

($n = N/V$ es el número de moléculas por unidad de volumen). Por fin, dividiendo esta expresión por ΔS y Δt tendremos la presión del gas sobre la pared del recipiente:

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}. \quad (96.2)$$

Como supusimos, la masa de todas las moléculas era igual, por lo que ésta se puede introducir en el signo de la $\langle \dots \rangle$ media. Como resultado, la expresión (96.2) toma la forma

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle, \quad (96.3)$$

donde $\langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle$ es el valor medio de la energía cinética del movimiento de traslación de las moléculas.

Obtengamos la expresión para la presión, partiendo de las representaciones simplificadas que nos condujeron a la fórmula (95.7). De acuerdo con ellas, cada molécula comunica a la pared, al chocar con ella, una cantidad de movimiento $2m \langle v \rangle$. Multiplicando esta magnitud por el número de choques (véase (95.7)), obtendremos la cantidad de movimiento que se comunica al área unitaria por unidad de tiempo, es decir, la presión. Así, pues, llegamos a la fórmula

$$p = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \cdot 2m \langle v \rangle = \frac{1}{3} nm \langle v \rangle^2. \quad (96.4)$$

Esta fórmula se diferencia de (96.2) porque en lugar de la media del cuadrado de la velocidad $\langle v^2 \rangle$ tenemos el cuadrado de la velocidad media $\langle v \rangle^2$. Más adelante, (véase el § 97), nos cercioraremos de que estas dos magnitudes se distinguen una de otra, es decir, que $\langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$.

Al realizar un cálculo más minucioso, el número de moléculas determinado por la fórmula (95.8) debe ser multiplicado por $2mv$ y, a continuación, realizar la suma por todas las v . Como resultado obtenemos la cantidad de movimiento que se comunica al área ΔS

durante el tiempo Δt :

$$\Delta K = \int_0^{v_{\max}} \frac{1}{6} dn_v \Delta S \Delta t \cdot 2mv = \frac{1}{3} \Delta S \Delta t m \int_0^{v_{\max}} v^2 dn_v = \frac{1}{3} \Delta S \Delta t n m \langle v^2 \rangle.$$

Después de dividir esta expresión por ΔS y Δt , para la presión obtenemos la fórmula (96.2). De esta manera, partiendo de la representación simplificada acerca del movimiento de las moléculas a lo largo de tres direcciones perpendiculares entre sí, obtenemos una expresión precisa para la presión. Esto es explicable por el hecho de que la señalada simplificación conduce, por un lado, a la reducción de la cantidad de choques de las moléculas contra la pared ($\frac{1}{6}n \langle v \rangle$ en lugar de $\frac{1}{4}n \langle v \rangle$, véanse (95.6) y (95.7)) y, por otro, el aumento de la cantidad de movimiento que durante cada choque se transmite a la pared. Al realizar la deducción simplificada habíamos adoptado que con cada choque se transmitía a la pared una cantidad de movimiento igual a $2mv$. En realidad, la magnitud de la cantidad de movimiento que se transmite a la pared depende del ángulo ϑ , por lo que la cantidad de movimiento media, comunicada durante un choque, será $\frac{2}{3}mv$. Como resultado, las dos imprecisiones se compensan recíprocamente y, a pesar de la simplificación de la consideración, se obtiene una expresión precisa para la presión.

§ 97. Energía media de las moléculas

Escribamos una tras de otra la expresión (96.3) para la presión obtenida en el párrafo anterior y la ecuación de estado de un gas ideal (86.7):

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle, \quad p = nkT.$$

De la comparación de estas expresiones se desprende que

$$\langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (97.1)$$

Aquí, hemos llegado a una importante conclusión: *la temperatura absoluta es una magnitud proporcional a la energía media de movimiento de traslación de las moléculas*. Con movimiento de traslación sólo se desplazan las moléculas de gas. Para los sólidos y líquidos la energía media de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta sólo en aquel caso, cuando el movimiento de las moléculas tiene carácter clásico. En la región cuántica la proporcionalidad entre la energía media de las moléculas y la temperatura absoluta deja de observarse.

La expresión (97.1) es notable en el sentido de que la energía media resulta depender sólo de la temperatura y no depende de la masa de la molécula.

Ya que $\langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle = \langle mv^2/2 \rangle = (m/2) \langle v^2 \rangle$, de (97.1) sigue que

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m. \quad (97.2)$$

Representando v^2 como la suma de los cuadrados de las componentes de la velocidad, podemos escribir:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

A causa de la equivalencia de todas las direcciones de movimiento, se realiza la igualdad:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

Teniendo esto en cuenta, hallamos que

$$\langle v_x^2 \rangle = 1/3 \langle v^2 \rangle = kT/m. \quad (97.3)$$

La fórmula (97.1) determina la energía sólo del movimiento de traslación de la molécula. Sin embargo, junto con este movimiento, también es posible la rotación de la molécula y las vibraciones de los átomos que la componen. Estos dos tipos de movimientos están relacionados con cierta reserva de energía que puede ser determinada gracias a la regla sobre la equipartición de la energía por los grados de libertad de la molécula, establecida por la física estadística.

Recibe el nombre de *grados de libertad de un sistema mecánico*, la cantidad de magnitudes independientes con las cuales puede ser prefijada la posición del sistema. Por ejemplo, la posición en el espacio de un punto material se determina por completo preestableciendo los valores de sus tres coordenadas (por ejemplo, cartesianas x, y, z o bien esféricas r, ϑ, φ , etc.). De acuerdo con esto, el punto material tiene tres grados de libertad.

La posición de un sólido indeformable puede ser determinada prefijando las tres coordenadas de su centro de masas (x, y, z), dos ángulos ϑ y φ , que indican la dirección de cualquier eje ligado con el sólido y que pasa por su centro de masas (fig. 97.1) y, por fin, el ángulo ψ que determina la dirección del segundo eje ligado con el cuerpo y perpendicular al primero. Así, pues, un sólido indeformable tiene seis grados de libertad. La variación de las coordenadas del centro de masas, quedando invariables los ángulos ϑ, φ y ψ , está condicionada por el movimiento de traslación del sólido. Por esta razón, los correspondientes grados de libertad denominanse *de trasla-*

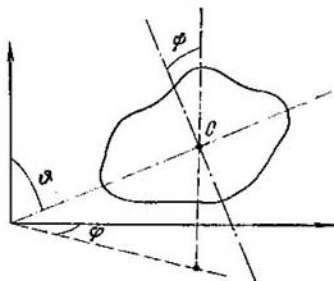


Fig. 97.1

ción. La variación de cualesquiera de los ángulos ϑ , φ , ψ , con la posición invariable del centro de masas, condiciona la rotación del sólido, por lo que los correspondientes grados de libertad se llaman *de rotación*. Por consiguiente, de los seis grados de libertad de un sólido indeformable, tres son de traslación y tres de rotación.

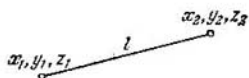


Fig. 97.2

Un sistema de N puntos materiales, entre los que no hay enlaces rígidos, tiene $3N$ grados de libertad (la posición de cada uno de los N puntos debe ser prefijada con tres coordenadas). Todo enlace rígido que establece una disposición

recíproca invariable entre dos puntos, disminuye en uno el número de grados de libertad. Por ejemplo, si el sistema consta de dos puntos materiales, entre los cuales queda invariable la

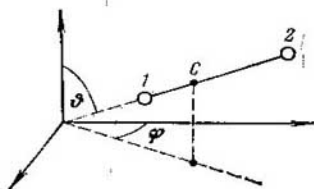


Fig. 97.3

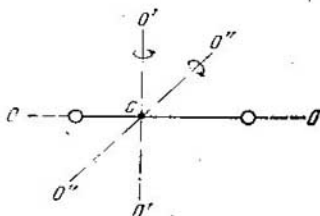


Fig. 97.4

distancia l (fig. 97.2), el número de grados de libertad del sistema es igual a cinco. En efecto, en este caso, entre las coordenadas existe la siguiente correlación

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2, \quad (97.4)$$

a causa de lo cual, las coordenadas no serán independientes: es suficiente prefijar cualesquiera cinco coordenadas, para que la sexta se determine de la condición (97.4). Señalemos, que para clasificar estos cinco grados de libertad, la posición de un sistema constituido por dos puntos materiales ligados rígidamente entre sí, puede ser determinada de modo siguiente: prefijar las tres coordenadas del centro de masas del sistema (fig. 97.3) y dos ángulos ϑ y φ , con los que se determinan en el espacio las direcciones de los ejes del sistema (es decir, de la recta que pasa por los dos puntos). De aquí se desprende que tres grados de libertad pueden ser de traslación y dos, de rotación. Los grados de libertad de rotación corresponden a las rotaciones alrededor de dos ejes perpendiculares entre sí $O'O'$ y $O''O''$ y perpendiculares al eje del sistema OO (fig. 97.4). Para los puntos materiales, la rotación alrededor del eje OO no tiene sentido.

Si dos puntos materiales están ligados entre sí con enlace rígido y no elástico (es decir, tal que cualquier variación de la distancia de equilibrio r_0 entre los puntos conduce al surgimiento de fuerzas que tienden a establecer entre los puntos la distancia inicial), el número de grados de libertad será igual a seis. En semejante caso, la posición del sistema puede ser determinada prefijando las tres coordenadas del centro de masa (fig. 97.5), dos ángulos ϑ , φ y la distancia r entre los puntos. Las variaciones de r corresponden a las oscilaciones en el sistema, por lo que este grado de libertad recibe el nombre de *vibratorio*. Así, pues, el sistema considerado tiene tres grados de libertad de traslación, dos de rotación y uno vibratorio.

Examinemos un sistema compuesto por N puntos materiales con enlace rígido entre sí. Tal sistema tiene $3N$ grados de libertad. Existe una configuración equilibrada de los puntos que corresponden al mínimo de energía potencial del sistema. Dicha configuración se caracteriza por distancias determinadas en absoluto entre los puntos.

Si sacamos los puntos de la posición que responde a la configuración equilibrada, en el sistema surgen vibraciones. La posición del sistema puede ser determinada prefijando la de la configuración equilibrada y las magnitudes que caracterizan el desplazamientos de los puntos de las posiciones de equilibrio. Estas últimas corresponden a los grados de libertad vibratorios.

La posición de la configuración equilibrada, como la de un sólido indeformable, determinase con seis magnitudes, a las que corresponden tres grados de libertad de traslación y tres de rotación. De modo que la cantidad de grados de libertad vibratorios es igual a $3N - 6^1$.

De los experimentos para definir la capacidad calorífica de los gases se desprende que al determinar el número de grados de libertad de una molécula, hay que considerar los átomos como puntos materiales. Por lo tanto, a una molécula monoatómica hay que atribuir tres grados de libertad de traslación, a la molécula biatómica hay que aducirle, en función del carácter de los enlaces entre los átomos, tres grados de libertad de traslación y dos de rotación (con enlace rígido)

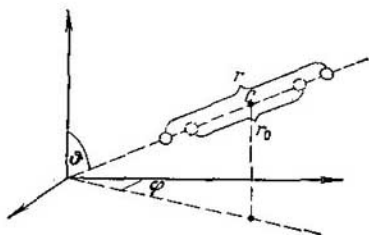


Fig. 97.5

¹) Se supone que las posiciones de equilibrio de los puntos, no se hallan en una misma recta. En caso contrario, sólo habrá dos grados de libertad de rotación, mientras que los vibratorios, $3N - 5$. Tal caso fue considerado al estudiar un sistema compuesto de dos puntos.

o bien, además de estos cinco, uno más, es decir, un grado de libertad vibratorio (con enlace elástico), a la molécula triatómica con enlace rígido, tres grados de libertad de traslación y tres de rotación, etc.

Cabe notar, que cualquiera que fuese el número de grados de libertad de la molécula, tres de ellos son de traslación. Como ninguno de los grados de libertad de traslación de la molécula tiene preferencia con relación a los demás, a cada uno de ellos debe corresponder, en término medio, la misma cantidad de energía, igual a un tercio del valor (97.1), o sea, $\frac{1}{2} kT$.

En física estadística clásica se deduce¹⁾ la *ley de equipartición*, de acuerdo con la cual a cada grado de libertad de una molécula corresponde, por término medio, la misma energía cinética, igual a $\frac{1}{2} kT$.

De acuerdo con la ley de equipartición, el valor medio de la energía de una molécula $\langle \epsilon \rangle$ será tanto mayor (a igual temperatura), cuanto más complicada sea la molécula, mientras más grande sea su número de grados de libertad. Al determinar $\langle \epsilon \rangle$ hay que tener en cuenta que el grado de libertad vibratorio debe poseer una capacidad energética dos veces mayor que los grados de libertad de traslación y de rotación. Esto se debe a que el movimiento de traslación y de rotación de la molécula está ligado sólo con la presencia de energía cinética, mientras que el movimiento vibratorio, con la presencia de la energía cinética y potencial, con la particularidad de que para un oscilador armónico el valor medio de la energía cinética y potencial resulta ser el mismo. Por esta causa, a cada grado de libertad vibratorio debe corresponder, por término medio, dos mitades de kT , una en forma de energía cinética y otra, en forma de energía potencial.

Así, pues, la energía media de una molécula debe ser igual a

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (97.5)$$

donde i es la suma de número de grados de libertad de traslación, de rotación y del número doble de los grados de libertad vibratorios

$$i = n_{\text{tras}} + n_{\text{rot}} + 2n_{\text{vib}}. \quad (97.6)$$

Para una molécula con enlace rígido entre los átomos, i coincide con el número de grados de libertad de la molécula.

Las moléculas de un gas ideal no ejercen entre sí interacción. Por esta causa, la energía interna de un mol de gas ideal puede ser hallada multiplicando el número de Avogadro por la energía media de una molécula:

$$U_m = N_A \langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} R T. \quad (97.7)$$

¹⁾ Esta definición sale de los márgenes del curso de física general.

La comparación de esta expresión con (87.6) proporciona

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (97.8)$$

Tomando en consideración la fórmula (87.11) hallamos que

$$C_P = \frac{i+2}{2} R. \quad (97.9)$$

Por lo tanto,

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i} \quad (97.10)$$

Así, pues, la magnitud γ se determina por el número y el carácter de los grados de libertad de la molécula.

En la tabla 97.1 se aducen los valores de C_V , C_P y γ , obtenidos para diversas moléculas según las fórmulas (97.8), (97.9) y (97.10). En la tabla 97.2 se comparan los resultados teóricos y los datos

Tabla 97.1

Molécula	Carácter del enlace entre los átomos	Número de grados de libertad			i	C_V	C_P	γ
		de traslación	de rotación	vibratorio				
Monoatómica	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,67
Biatómica	Rígido	3	2	—	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,40
Idem	Elástico	3	2	1	7	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$	1,29
Con número de átomos tres y más	Rígido	3	3	—	6	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	1,33

experimentales. Los valores teóricos se han obtenido (salvo en el caso indicado en la observación dada en la tabla) suponiendo que las moléculas son rígidas; los valores experimentales, para temperaturas próximas a la del medio ambiente.

Al parecer, de la tabla 97.2 se desprende que la concordancia entre la teoría y la práctica es satisfactoria para las moléculas mono y biatómicas. Sin embargo, en realidad la cosa no es así. De acuerdo con la teoría estudiada por nosotros, las capacidades caloríficas

Tabla 97.2

Gas	Número de átomos y moléculas	C_V , (J/mol·K)		C_P , J/(mol·K)		γ	
		teórica	experimental	teórica	experimental	teórica	experimental
Helio (He)	1	12,5	12,5	20,8	20,9	1,67	1,67
Oxígeno (O ₂)	2	20,8	20,9	29,1	28,9	1,40	1,40
Monóxido carbónico (CO)	2	20,8	21,0	29,1	29,3	1,40	1,40
Vapor de agua (H ₂ O)	3	25,0 33,2*	27,8	33,2 41,5*	36,2	1,33 1,25*	1,31

* Para $i = 8$, es decir, suponiendo que existe un grado de libertad vibratorio adicional.

de los gases deben ser números enteros o múltiplos de $R/2$, ya que el número de grados de libertad sólo puede ser entero. Por esta causa, incluso pequeñas discrepancias de C_V y C_P de los valores múltiplos a $R/2$ juegan un papel de principio. Como vemos en la tabla, semejantes discrepancias tienen

lugar, con la particularidad de que de antemano superan los posibles errores de las mediciones.

Las discrepancias entre la teoría y los experimentos se hacen especialmente sorprendentes si nos dirigimos a la dependencia de la capacidad calorífica de la temperatura. En la fig. 97.6 está representada la curva de dependencia entre la capacidad calorífica de un kilomol C_V y la temperatura, obtenida de forma experimental para el hidrógeno.

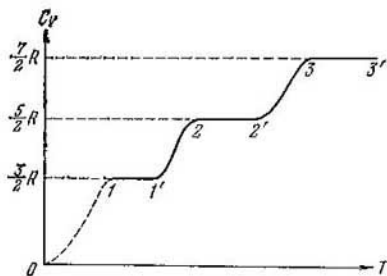


Fig. 97.6

De acuerdo con la teoría, la capacidad calorífica no debe depender de la temperatura. En la figura vemos que esta afirmación es justa sólo en los márgenes de ciertos intervalos de temperaturas, teniendo la capacidad calorífica en diferentes intervalos valores que corresponden a distinto número de grados de libertad de la molécula. Por ejemplo, en el sector $1-1'$ C_V es igual a $\frac{3}{2}R$, lo que significa que la molécula se comporta como un sistema que sólo tiene grados de libertad de traslación. En el sector $2-2'$ C_V es igual

a $\frac{5}{2}R$. Por consiguiente, a las temperaturas que corresponden a dicho sector, las moléculas tendrán dos grados de libertad de rotación, que se adicionarán a los tres grados de libertad de traslación que tenía la molécula a temperaturas más bajas. Por fin, a temperaturas suficientemente altas, C_V se hace igual a $\frac{7}{2}R$, lo que certifica que a estas temperaturas aparecen las vibraciones de las moléculas. En el espacio entre los indicados intervalos, la capacidad calorífica crece de forma monótona junto con la temperatura, es decir, parece como si correspondiera a un número no entero variable de grados de libertad.

De este modo, el número de grados de libertad de una molécula que se manifiesta en la capacidad calorífica, depende de la temperatura. A temperaturas bajas sólo se observa el movimiento de traslación de las moléculas. A temperaturas más altas, junto con el movimiento de traslación, se observa la rotación de las moléculas. Por fin, a temperaturas aún más altas, a los dos primeros tipos de movimiento se adicionan las vibraciones de las moléculas. Con esto, como sigue de la marcha monótona de la capacidad calorífica, en el movimiento de rotación y, a continuación, en el movimiento vibratorio no toman parte de golpe todas las moléculas. Por ejemplo, al principio se observa la rotación de sólo una parte de las moléculas. Al aumentar la temperatura esta parte crece y, por fin, al alcanzarse una determinada temperatura, se ponen en movimiento de rotación, prácticamente, todas las moléculas. Un proceso análogo tiene lugar para el movimiento vibratorio de las moléculas.

La explicación de semejante conducta de la capacidad calorífica se ofrece en la mecánica cuántica. Como establece la teoría cuántica, la energía de los movimientos de rotación y vibratorio de las moléculas resulta estar cuantificada. Esto significa que las energías de rotación y vibratoria de la molécula pueden tener no cualesquiera valores, sino sólo discretos (es decir, independientes, que se diferencian entre sí en una magnitud finita). Por lo tanto, la energía relacionada con estos tipos de movimiento sólo puede variar a saltos. En lo que atañe a la energía del movimiento de traslación, no existe semejante limitación.

Los intervalos entre valores tolerables aislados de la energía (o como se ha adoptado decir, entre los niveles de energía) para las vibraciones son, aproximadamente, en un orden mayores que para la rotación. El esquema simplificado¹⁾ de los niveles de rotación y de vibración de una molécula biatómica se ofrece en la fig. 97.7.

En el § 94 fue señalado que las velocidades de las moléculas se agrupan, principalmente, junto a cierto valor más probable. En correspondencia, la parte aplastante de las moléculas posee energías

¹⁾ En realidad, la distancia entre los niveles de rotación no es igual. Pero para el problema que consideramos esto no tiene importancia.

próximas al valor medio (ϵ) y sólo una pequeña parte de éstas tiene energías que de modo considerable superan a $\langle \epsilon \rangle$. Por esta razón, para que una parte notoria de las moléculas resulte incorporada al movimiento de rotación o vibratorio, su energía media debe ser suficientemente grande en comparación con la distancia entre los niveles permitidos de la correspondiente energía.

Tomemos una temperatura tan baja que la energía media de la molécula (ϵ) sea mucho menor que el primer valor permitido de la energía del movimiento de rotación (véase la recta de trazos inferior en la fig. 97.7). En tal caso, sólo una parte insignificante de todas las moléculas se incorporará al movimiento de rotación, de forma que, prácticamente, las moléculas del gas se desplazarán con movimiento de traslación. Pequeñas variaciones de la temperatura llevarán sólo a cambios de la energía del movimiento de traslación, a causa de lo cual la capacidad calorífica del gas resultará ser igual $\frac{3}{2}R$ (véase el sector $1-1'$ en la curva de la fig. 97.6).

La elevación de la temperatura se acompaña con el crecimiento de $\langle \epsilon \rangle$, a causa de lo cual una creciente parte de moléculas se pone en movimiento de rotación. A este proceso corresponde el sector $1'-2$ de la fig. 97.6.

Después de que todas las moléculas sean incorporadas al movimiento de rotación, comienza el sector horizontal $2-2'$. A las temperaturas, que corresponden a este sector, $\langle \epsilon \rangle$ es aún mucho menor que la distancia entre los niveles permitidos de la

energía vibratoria, por lo que prácticamente, no habrá vibraciones de las moléculas. Con la posterior elevación de la temperatura, las moléculas comenzarán a incorporarse en creciente número al movimiento vibratorio, a lo que corresponde el sector intermedio $2'-3$ de la curva de capacidad calorífica. Por fin, a una temperatura suficientemente alta, todas las moléculas se verán incorporadas al movimiento vibratorio, por lo que la capacidad calorífica será igual a $\frac{7}{2}R$.

De este modo, la teoría clásica es con aproximación justa sólo para intervalos aislados de temperaturas, con la particularidad de que a cada intervalo de corresponde su número de grados de libertad de la molécula.

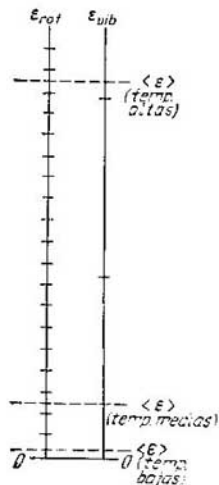


Fig. 97.7

§ 98. Distribución de Maxwell

Consideremos el siguiente ejemplo para aclarar qué procedimiento hay que emplear para describir de forma cuantitativa la distribución de las moléculas por los valores de las velocidades. En un espacio imaginario, que llamaremos espacio v (espacio de las velocidades), tomemos los ejes rectangulares de coordenadas, por los que trazaremos los valores v_x , v_y y v_z de ciertas moléculas (se trata de las componentes de las velocidades por los ejes x , y , z tomados en un espacio corriente). En tal caso, a la velocidad de cada molécula corresponderá un punto en dicho espacio. Con motivo de los choques, las posiciones de los puntos cambiarán constantemente, pero su densidad en cada lugar quedará invariable (recordemos, que examinamos un estado de equilibrio del gas).

A causa de la equivalencia de todas las direcciones de movimiento, la disposición de los puntos respecto del origen de coordenadas será simétrica esféricamente. Por lo tanto, la densidad de los puntos en el espacio v sólo puede ser función del módulo de la velocidad v (o v^2). Designemos dicha densidad por $Nf(v)$ (N es el número total de moléculas en la masa dada de gas). Entonces, la cantidad de moléculas, cuyas componentes de las velocidades se hallan en los límites desde v_x hasta $v_x + dv_x$, desde v_y hasta $v_y + dv_y$ y desde v_z hasta $v_z + dv_z$, puede ser representado del modo siguiente

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = Nf(v) dv_x dv_y dv_z \quad (98.1)$$

(el producto de $dv_x dv_y dv_z$ proporciona el elemento de volumen en el espacio v).

Los puntos que representan las velocidades, cuyos valores se encuentran en los límites desde v hasta $v + dv$, se hallan en la región dispuesta entre las esferas con radios v y $v + dv$ (fig. 98.1). El volumen de la región es igual a $4\pi v^2 dv$. Por lo tanto, el número de puntos que se hallan en esa región será determinado por la expresión

$$dN_v = Nf(v) 4\pi v^2 dv. \quad (98.2)$$

Esta expresión nos proporciona el número de moléculas, para las que la magnitud de las velocidades se encuentra en el intervalo desde v hasta $v + dv$. Dividiéndolo por N obtenemos la probabilidad dP_v de que la velocidad de la molécula se encuentre en los límites

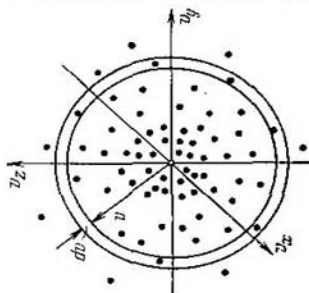


Fig. 98.1

desde v hasta $v + dv$:

$$dP_v = f(v) 4\pi v^2 dv. \quad (98.3)$$

De la comparación de esta expresión con (93.6), llegamos a la conclusión de que

$$F(v) = f(v) 4\pi v^2 \quad (98.4)$$

desempeña el papel de función de distribución de las moléculas del gas por las velocidades.

La forma de la función (98.4) fue establecida por Maxwell de modo teórico en 1860. En la deducción, que a continuación se da, de la ley de distribución de las moléculas de gas por las velocidades, vamos a seguir a Maxwell aproximadamente.

De acuerdo con la fórmula (93.6), la probabilidad de que la componente de la velocidad v_x de cierta molécula tenga valores en los límites de v_x a $v_x + dv_x$, puede ser representada así

$$dP_{v_x} = \varphi(v_x) dv_x, \quad (98.5)$$

donde $\varphi(v_x)$ es la función de distribución. Probabilidades análogas para las otras dos componentes se determinan con ayuda de las expresiones

$$dP_{v_y} = \varphi(v_y) dv_y, \quad (98.6)$$

$$dP_{v_z} = \varphi(v_z) dv_z. \quad (98.7)$$

A causa de la equivalencia de todas las direcciones de movimiento, la forma analítica de las funciones $\varphi(v_x)$, $\varphi(v_y)$ y $\varphi(v_z)$ debe ser igual, estas funciones sólo se diferencian por la designación del argumento.

Maxwell supuso que la probabilidad de diversos valores de una de las componentes, por ejemplo de v_x , no depende de cuál es el valor de las otras dos componentes (en el caso dado de v_y y v_z)¹⁾. Esto quiere decir, que el acontecimiento que consiste en que v_x de cierta molécula se encuentra en los límites de v_x a $v_x + dv_x$, v_y de esa misma molécula, en los límites de v_y hasta $v_y + dv_y$ y, por fin, v_z de esa misma molécula, en los límites de v_z a $v_z + dv_z$, son estadísticamente independientes. Por eso, la probabilidad de que las componentes de la velocidad de cierta molécula tengan valores en los límites de v_x , v_y , v_z a $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$ es igual al producto de las probabilidades (98.5), (98.6) y (98.7):

$$dP_{v_x, v_y, v_z} = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (98.8)$$

(véase la fórmula (93.4)). Al mismo tiempo, en correspondencia con (98.1) esta probabilidad puede estar representada en la forma

$$dP_{v_x, v_y, v_z} = f(v) dv_x dv_y dv_z. \quad (98.9)$$

¹⁾ Esta suposición puede ser demostrada rigurosamente, pero ésta sale de los márgenes del presente curso.

La comparación de (98.8) y (98.9) nos proporciona

$$f(v) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z). \quad (98.10)$$

Tomando los logaritmos de los dos miembros de esta igualdad, resulta que

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z).$$

Derivemos por v_x la correlación obtenida:

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)}. \quad (98.11)$$

Pero como $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, la derivada parcial de v por v_x , es igual a

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}.$$

Poniendo este valor de la derivada en (98.11) y trasladando v_x del numerador del primer miembro al denominador del segundo, llegamos a la igualdad

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x}. \quad (98.12)$$

El segundo miembro de esta igualdad y, por lo tanto, también el primero, no dependen de las variables v_y y v_z . Así, pues, tampoco puede depender de v_x (v_x , v_y , v_z entran en $f(v)$ simétricamente; véase (98.10)). De esta manera, cada una de las expresiones que se hallan en el primero y segundo miembros de (98.12) es igual a cierta constante que vamos a designar con $-\alpha$ (más adelante veremos que la constante es menor que cero, es decir, $\alpha > 0$).

Así, pues,

$$\frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x} = -\alpha \text{ o bien } \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} = -\alpha v_x.$$

La integración nos da

$$\ln \varphi(v_x) = -\frac{\alpha v_x^2}{2} + \ln A,$$

donde A es una constante. De aquí

$$\varphi(v_x) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right). \quad (98.13)$$

De manera análoga

$$\varphi(v_y) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_y^2}{2}\right), \quad \varphi(v_z) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_z^2}{2}\right).$$

Multiplicando entre sí las funciones halladas, obtendremos que

$$f(v) = A^3 \exp\left(-\frac{\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}\right) = A^3 \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right). \quad (98.14)$$

Del tipo de las funciones (98.13) y (98.14) se desprende que la constante α debe ser mayor que cero. Si ésta fuera negativa, dichas funciones crecerían ilimitadamente al aumentar v .

La constante A se determina de la condición de la normación (93.7). De acuerdo con ella

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) dv_x = 1. \quad (98.15)$$

En el § 94 fue señalado que los valores de v (y, por consiguiente, v_x) no pueden superar un valor, que aunque muy grande, es, en fin de cuentas, finito $v_{\text{máx}}$. Pero al mismo tiempo, hemos tomado como límite de integración $-\infty$ y $+\infty$. Semejante ampliación de dichos límites no introduce notorio error. La función subintegral decrece al aumentar v_x con tal rapidez que con v_x suficientemente grandes, no se diferencia, prácticamente, de cero. Por esta causa, la aportación de los sectores de integración de $v_{\text{máx}}$ al ∞ y de $-v_{\text{máx}}$ a $-\infty$ es despreciablemente pequeña.

La integral en (98.15) es una integral de Poisson con $\beta = \alpha/2$ (véase el Apéndice I, fórmula (I.1)). De acuerdo con (I.3)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha/2}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}. \quad (98.16)$$

Poniendo este valor en (98.15) obtenemos que $A \sqrt{2\pi/\alpha} = 1$. De aquí

$$A = \sqrt{\alpha/2\pi}. \quad (98.17)$$

La sustitución del valor hallado de A en (98.13) y (98.14) nos conduce a las fórmulas

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right), \quad (98.18)$$

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right). \quad (98.19)$$

Con el fin de hallar la constante α , con ayuda de la función (98.18) calculamos el valor de $\langle v_x^2 \rangle$ e igualamos la expresión obtenida al valor de kT/m , hallado al calcular la presión (véase (97.3)). En correspondencia con (93.11)

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \varphi(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) v_x^2 dv_x. \quad (98.20)$$

De acuerdo con la fórmula (I.4)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) v_x^2 dv_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{(\alpha/2)^3}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha^3}}. \quad (98.21)$$

Sustituyendo en (98.20) la integral por su valor (98.21), hallamos que

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\alpha/2\pi} \cdot \sqrt{2\pi/\alpha^3} = 1/\alpha.$$

La comparación con (97.3) proporciona

$$\alpha = m/kT. \quad (98.22)$$

Poniendo este valor en las fórmulas (98.18) y (98.19) llegamos a las expresiones definitivas para las funciones de distribución:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right), \quad (98.23)$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (98.24)$$

Recordemos que la función (98.24) al ser multiplicada por N determina la densidad de los puntos que representan las velocidades de las moléculas en el espacio v . Al multiplicar esta función por $dv_x dv_y dv_z$, hallamos la posibilidad dP_{v_x, v_y, v_z} de que las componentes de la velocidad se hallan en los límites de v_x, v_y, v_z a $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$. Con esto, no sólo la magnitud de la velocidad, sino que también su sentido varían en pequeños límites, determinados por dv_x, dv_y, dv_z . Si sólo nos interesa la probabilidad de la magnitud de la velocidad, independientemente de la dirección de movimiento de las moléculas, es decir, dP_v , hay que tomar la función de distribución en la forma (98.4). La multiplicación de esta función por dv proporciona la probabilidad de que el módulo de la velocidad de cierta molécula resulte encontrarse en los límites de v a $v + dv$ (con dirección de movimiento tomada al azar).

De acuerdo con (98.4) y (98.24)

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) 4\pi v^2. \quad (98.25)$$

Para esta función es característica la circunstancia de que en el grado de la exponente se encuentra la razón, tomada con signo negativo, entre la energía cinética de la molécula, que corresponde a la velocidad que consideramos v , y kT , es decir, la magnitud que caracteriza la energía media de la molécula de gas.

La gráfica de la función (98.23) se ofrece en la fig. 98.2. Coincide con la curva gaussiana de distribución de una magnitud casual.

La gráfica de la función (98.25) se da en la fig. 98.3. Como al aumentar v el factor del tipo $e^{-\alpha v^2}$ decrece con mayor rapidez que el factor v^2 crece, la función, que comienza desde cero (a causa de v^2), alcanza el máximo, para después tender a cero de modo asintótico. El área que abarca la curva es igual a uno (comp. con (93.7)).

Hallemos la velocidad media $\langle v \rangle$ de las moléculas (teniendo en cuenta la velocidad media aritmética). Por analogía con (93.9)

tenemos:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv.$$

El paso a la variable $\xi = v^2$ y la integración por partes, nos conduce al siguiente resultado:

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}. \quad (98.26)$$

En correspondencia con (93.11)

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^4 dv. \quad (98.27)$$

De acuerdo con la fórmula (I.6)

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^4 dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{(m/2kT)^3}} = \frac{3}{8\pi^2} \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{5/2}.$$

Poniendo este valor de la integral en (98.27) para $\langle v^2 \rangle$ obtenemos el valor $3 kT/m$ (véase (97.2)) que ya conocemos. Nada asombroso hay

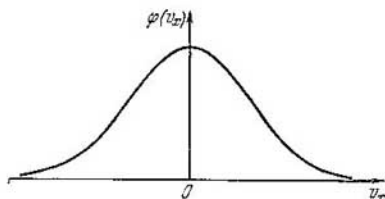


Fig. 98.2

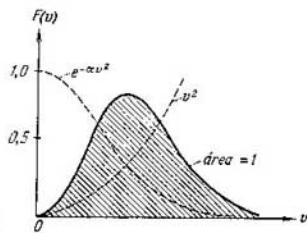


Fig. 98.3

en esto, ya que al hallar el valor de α en (98.18) partimos de la correlación (97.3), es decir, en realidad de la correlación (97.2).

La raíz cuadrada de $\langle v^2 \rangle$ recibe el nombre de *velocidad media cuadrática*:

$$v_{m. \text{ cuad}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m}. \quad (98.28)$$

La velocidad que corresponde al máximo de $F(v)$ será la más probable. Tomando la derivada de la expresión (98.25) por v , omitiendo los factores constantes e igualando a cero la expresión obtenida, llegamos a la ecuación

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) v = 0.$$

Los valores $v = 0$ y $v = \infty$ que satisfacen esta ecuación, corresponden a los mínimos de $F(v)$. El valor de v que reduce a cero la expresión entre paréntesis, es la velocidad más probable v_{prob} buscada:

$$v_{\text{prob}} = \sqrt{2kT/m}. \quad (98.29)$$

La comparación de las expresiones (98.29), (98.26) y (98.28) nos proporciona

$$v_{\text{prob}} : \langle v \rangle : v_{\text{m.cuad}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

La fig. 98.4 ilustra esta correlación.

Poniendo la expresión (98.29) en la fórmula (98.25) hallamos el valor máximo de la función $F(v)$:

$$F(v_{\text{prob}}) = (4/e) \sqrt{m/2\pi kT} \sim \sqrt{m/T}. \quad (98.30)$$

De las fórmulas (98.29) y (98.30) se desprende que al aumentar la temperatura (o al disminuir la masa de la molécula), el máximo de

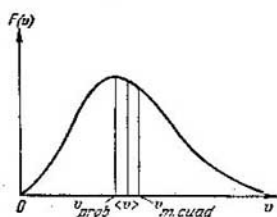


Fig. 98.4

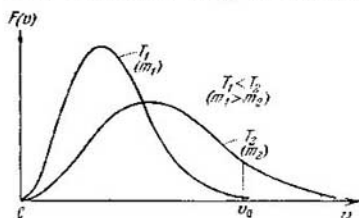


Fig. 98.5

la curva se desplaza a la derecha y descende, pero, como sabemos, el área que abarca la curva queda invariable. En la fig. 98.5 se comparan dos curvas de distribución, que pueden ser interpretadas como si se refirieran a diversas temperaturas T_1 y T_2 (con igual m) o bien como si se refirieran a diferentes masas de las moléculas m_1 y m_2 (a igual temperatura T).

La cantidad relativa de moléculas, cuya velocidad supera cierto valor v_0 , se determina por la expresión

$$\int_{v_0}^{\infty} F(v) dv.$$

En la gráfica a esta integral corresponde la parte del área limitada por la curva que se encuentra a la derecha de v_0 . En la fig. 98.5 vemos que la cantidad relativa de moléculas, que tiene velocidades mayores que v_0 , crece considerablemente al subir la temperatura.

En la tabla 98.1 se aducen las cantidades relativas de moléculas $\Delta N/N$ para diversos intervalos de velocidades, calculadas con ayuda de la función (98.25). De la tabla se desprende que para el 70% de todas las moléculas, la velocidad se diferencia de la más probable no más del 50%. Por término medio sólo el 0,04% de las moléculas

Tabla 98.1

v/v_{prob}	$\Delta N/N, \%$	v/v_{prob}	$\Delta N/N, \%$
0-0,5	8,1	2-3	4,6
0,5-1,5	70,7	>3	0,04
1,5-2	16,6	>5	$8 \cdot 10^{-9}$

tienen una velocidad que más de 3 veces supera v_{prob} . En lo que se refiere a las velocidades que superan 5 v_{prob} , éstas, por término medio, se observan en una de 12 mil millones de moléculas.

Apreciemos la velocidad media de las moléculas de oxígeno. Es más cómodo efectuar los cálculos sustituyendo en (98.26) la razón h/m por el cociente R/M , igual a la primera. Entonces, la expresión para la velocidad media tomará la forma

$$\langle v \rangle = \sqrt{8RT/\pi M}. \quad (98.31)$$

La masa molecular del oxígeno es igual a 32, por lo tanto, la masa de un mol $M = 32 \cdot 10^{-3}$ kg/mol. La temperatura del medio ambiente es, aproximadamente, igual a 300 K. Poniendo en la fórmula (98.31) los valores numéricos de las magnitudes que en ella entran, resulta que

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 300}{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} \approx 500 \text{ m/s.}$$

Esto significa, que cada molécula de oxígeno realiza por segundo un recorrido que, en término medio, es igual a 0,5 km. Como la molécula sufre frecuentes choques con otras moléculas, este recorrido consta de un gran número de cortos segmentos rectilíneos que forman una línea quebrada.

Las moléculas de hidrógeno tienen una masa 16 veces menor que las de oxígeno, por lo que su velocidad, a igual temperatura, será 4 veces mayor y constituye, por término medio, a la temperatura ambiente, 2 km/s.

Si tenemos una mezcla de gases en estado de equilibrio, en los límites de las moléculas de una misma clase, tiene lugar la distribución (98.25) con su valor de m . Las moléculas más pesadas se moverán, en término medio, a velocidad menor que las más ligeras.

Partiendo de la distribución de las moléculas por las velocidades

$$dN_v = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv, \quad (98.32)$$

se puede hallar la distribución de las moléculas por los valores de la energía cinética del movimiento de traslación (designémosla con la letra ε). Con este fin, hay que pasar de la variable v a la variable ε , igual a $mv^2/2$. Realizando en (98.32) la sustitución de $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$ y $dv = (2m\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$, obtenemos

$$dN_\varepsilon = N \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) (kT)^{-3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (98.33)$$

donde dN_ε es el número de moléculas, cuya energía cinética del movimiento de traslación tiene valores en los márgenes de ε a $\varepsilon + d\varepsilon$.

De este modo, la distribución de las moléculas por los valores de ε se caracteriza con la función

$$f(\varepsilon) = A \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sqrt{\varepsilon}, \quad (98.34)$$

donde A es un factor normalizante, igual a $(2/\sqrt{\pi})(kT)^{-3/2}$.

§ 99. Comprobación experimental de la ley de distribución de Maxwell

La primera determinación experimental de las velocidades de las moléculas fue realizada por Stern en 1920. El aparato empleado con ese fin lo constituían dos cilindros coaxiales (fig. 99.1). Por el eje del aparato estaba tensado un hilo de platino cubierto de plata. Al calentar el hilo con la corriente eléctrica de su superficie se evaporaban átomos de plata, cuya velocidad correspondía a la temperatura del hilo. Al abandonar el hilo, los átomos se movían en direcciones radiales. El cilindro interior tenía una estrecha rendija longitudinal por la que pasaba al exterior un haz estrecho de átomos (haz molecular). Para que los átomos de plata no se desviaran a cuenta de los choques con las moléculas de aire, todo el aparato fue evacuado. Al alcanzar la superficie del cilindro exterior, los átomos de plata se sedimentaban sobre ella formando una estrecha banda vertical.

Si todo el aparato se pone en rotación la huella que deja el haz molecular se desplazará por la superficie del cilindro exterior a cierta magnitud Δs (véase la fig. 99.1). Esto ocurre a causa de que en el intervalo de tiempo que los átomos de plata pasan la holgura entre los cilindros, el aparato tiene tiempo para girar a cierto ángulo $\Delta\varphi$,

por lo que frente al haz resulta encontrarse otro sector del cilindro exterior desplazado respecto de la huella inicial s_0 a una magnitud Δs , igual a $R \Delta\varphi$ (R es el radio del cilindro exterior). Considerando el movimiento de los átomos de plata en un sistema de referencia en rotación ligado a los cilindros, el desplazamiento de la huella puede ser explicado por la fuerza de Coriolis, igual a $2m [v\omega]$, que actúa sobre los átomos.

La distancia Δs entre las bandas de plata inicial y desplazada puede ser relacionada con la velocidad angular de rotación de los cilindros ω , con la geometría del aparato y la velocidad de los átomos v . Designando el tiempo de vuelo de los átomos por Δt , podemos escribir que

$$\Delta s = \omega R \Delta t. \quad (99.1)$$

Como el radio del cilindro interior en comparación con el radio del cilindro exterior R es pequeño, el tiempo de vuelo

$$\Delta t = R/v.$$

Poniendo esta expresión en (99.1) y resolviendo la ecuación obtenida respecto de v , resulta que

$$v = \omega R^2 / \Delta s.$$

Si medimos el desplazamiento de la huella Δs y la velocidad de rotación del aparato, tendremos la posibilidad de determinar la

velocidad de los átomos v . Bien es verdad, que la situación se complica con motivo de que a causa de la distribución por las velocidades, los átomos tienen distintas velocidades, y como resultado la capa desplazada estará difuminada¹⁾. Estudiando el perfil de la huella (véase la fig. 99.1), es posible crear una representación aproximada sobre la distribución de los átomos de plata por las velocidades.

Los resultados del experimento de Stern certificaron que la apreciación de la velocidad media de los átomos, que se desprende de la distribución de Maxwell, es correcta. En lo que se refiere al carácter de la propia distribución, este experimento podía ofrecer información muy aproximada.

En 1929 la ley de distribución fue comprobada con mayor precisión en el experimento de Lammert, en el cual el haz molecular

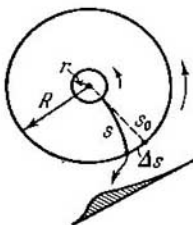
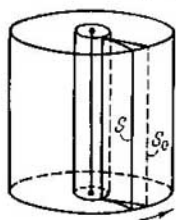


Fig. 99.1

¹⁾ La anchura de la capa obtenida en el aparato inmóvil sólo se determina por la geometría del aparato, en particular por la anchura de la rendija por la que sale el haz molecular.

se hacía pasar por dos discos en rotación con rendijas radiales, desplazadas una de la otra a cierto ángulo φ (fig. 99.2). Del número de moléculas que pasa por la rendija del primer disco, por el segundo pasarán sólo aquellas que llegan a él cuando frente al haz se encuentre la rendija en el segundo disco. Las moléculas más rápidas alcanzarán el segundo disco demasiado temprano, las más lentas, demasiado tarde para poder pasar por la rendija. De este modo, el dispositivo permite destacar del haz aquellas moléculas que poseen determinado valor de la velocidad (a causa de la anchura finita de las rendijas, el aparato destaca las moléculas, cuya velocidad se encuentra en los límites de cierto intervalo Δv). La velocidad media de las moléculas que el aparato destaca, puede ser hallada de la condición de que el tiempo t_1 , durante el que las moléculas pasan la distancia l entre los discos ($t_1 = l/v$), debe coincidir con el tiempo t_2 durante el que los discos giran al ángulo φ ($t_2 = \varphi/\omega$). Igualando los dos tiempos

$$v = \omega l / \varphi.$$

Al variar la velocidad de rotación del aparato ω (o bien el ángulo entre los discos φ), del haz pueden ser destacadas las moléculas que poseen diferentes valores de la velocidad. Captando después dichas moléculas en el transcurso de un determinado tiempo, es posible definir su cantidad relativa en el haz.

Los resultados del experimento de Lammert y otros, que fueron realizados con el mismo fin, concuerdan por completo con la ley de distribución establecida por Maxwell.

Cabe señalar, que la distribución de las moléculas por las velocidades en un haz que sale por un orificio en un recipiente, se diferencia en cierto grado de la distribución que existe en un recinto cerrado. Como las moléculas más rápidas pasarán por el orificio en mayor cantidad que las más lentas, el haz será enriquecido con moléculas más rápidas. Como la cantidad de moléculas que pasa por el orificio por unidad de tiempo es proporcional a v , la distribución en el haz no se caracterizará por la función (98.25), sino que por la función

$$F_1(v) = A_1 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3,$$

donde A_1 es un factor normalizante. La velocidad más probable será aquí $v_{\text{prob}} = \sqrt{3kT/m}$, mientras que la velocidad media $\langle v' \rangle = \sqrt{9\pi kT/8m}$.

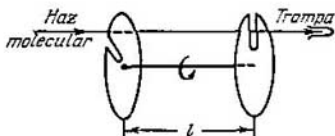


Fig. 99.2

§ 100. Distribución de Boltzmann

La fórmula barométrica obtenida en el § 92

$$p = p_0 \exp \left(-\frac{Mgh}{RT} \right) \quad (100.1)$$

(véase (92.4)) ofrece la dependencia entre la presión y la altura sobre la superficie de la Tierra para una atmósfera isotérmica imaginaria. Sustituyamos en el grado de la exponente la razón M/R por la m/k igual a la primera (m es la masa de la molécula, k , la constante de Boltzmann). Además, de acuerdo con (86.7), pongamos en lugar de p la expresión nkT y, en lugar de p_0 , la expresión n_0kT .

Reduciendo, a continuación, los dos miembros por kT . Llegamos a la fórmula

$$n = n_0 \exp \left(-\frac{mgh}{kT} \right). \quad (100.2)$$

Aquí, n es la concentración de las moléculas (es decir, su cantidad en la unidad de volumen) a una altura h , n_0 , la concentración de moléculas a una altura $h_0 = 0$.

De la fórmula (100.2) se desprende que al disminuir la temperatura el número de partículas, a alturas diferentes de cero, decrece

haciéndose nula a $T = 0$ (fig. 100.1). Con el cero absoluto, todas las moléculas se dispondrían en la superficie terrestre. Por lo contrario, a altas temperaturas n decrece lentamente con la altura, de forma que las moléculas se distribuyen casi uniformemente por la altura.

Este hecho tiene sencilla explicación física. Cada distribución concreta de las moléculas por la altura se establece como resultado de la acción de dos tendencias: 1) la atracción de las moléculas hacia la Tierra (caracterizada por la fuerza mg) que tiende a disponerlas en la superficie terrestre; 2) el movimiento térmico (caracterizado por la magnitud kT) que tiende a lanzar las moléculas por todas las alturas de modo uniforme. Mientras mayor sea m y menor T , con mayor fuerza prevalecerá la primera tendencia y las moléculas se acumulan junto a la superficie de la Tierra. En el límite, con $T = 0$, el movimiento térmico cesa por completo y a causa de la atracción las moléculas se disponen en la superficie terrestre. A temperaturas altas, prevalece el movimiento térmico, por lo que lentamente decrece la densidad de las moléculas con la altura.

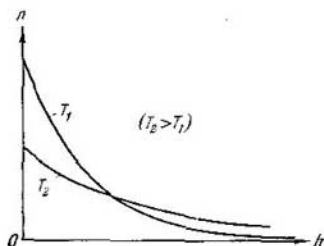


Fig. 100.1

A distintas alturas la molécula posee diferente reserva de energía potencial:

$$\varepsilon_p = mgh. \quad (100.3)$$

Por consiguiente, la distribución de las moléculas por la altura también significa, al mismo tiempo, su distribución por los valores de la energía potencial. Tomando en consideración (100.3) podemos escribir la fórmula (100.2) del modo siguiente:

$$n = n_0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_p}{kT} \right), \quad (100.4)$$

donde n es la densidad de las moléculas en aquel lugar del espacio donde la energía potencial de la molécula tiene el valor ε_p , n_0 , la densidad de las moléculas en aquel lugar donde la energía potencial de la molécula es igual a cero.

De (100.4) se deduce que las moléculas se disponen con mayor densidad allí donde la energía potencial es menor y, viceversa, con menor densidad en los lugares donde su energía potencial es mayor.

En correspondencia con (100.4) la razón entre n_1 y n_2 en los puntos donde la energía potencial de la molécula tiene los valores ε_{p1} y ε_{p2} , es igual a

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left(-\frac{\varepsilon_{p1} - \varepsilon_{p2}}{kT} \right). \quad (100.5)$$

Boltzmann demostró que la distribución (100.4) es justa no sólo para el campo potencial de las fuerzas de la gravedad terrestre, sino que también para cualquier campo potencial de fuerzas respecto del conjunto de cualesquiera partículas iguales que se hallen en el estado de movimiento térmico caótico. De acuerdo con esto, la distribución (100.4) recibe el nombre de *distribución de Boltzmann*.

En tanto que la ley de Maxwell proporciona la distribución de las partículas por los valores de la energía cinética, la ley de Boltzmann nos ofrece la distribución de las partículas por los valores de la energía potencial. Para las dos distribuciones es característica la presencia del factor exponencial, en cuyo exponente se encuentra la razón entre la energía cinética o, correspondientemente, la potencial de una molécula y la magnitud que determina la energía media del movimiento térmico de la molécula.

De acuerdo con la fórmula (100.4) la cantidad de moléculas que entran en los límites del volumen $dV = dx dy dz$, dispuesto en un punto con coordenadas x, y, z , es igual a

$$dN_{x, y, z} = n_0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_p(x, y, z)}{kT} \right) dx dy dz. \quad (100.6)$$

Hemos obtenido una expresión más de la ley de distribución de Boltzmann.

Las distribuciones de Maxwell y Boltzmann pueden ser reunidas en una sola *ley de Maxwell-Boltzmann*, de acuerdo con la que el número de moléculas, las componentes de las velocidades de las cuales se encuentran en los límites de v_x, v_y, v_z a $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$, mientras que sus coordenadas en los límites de x, y, z a $x + dx, y + dy, z + dz$, es igual a

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_p + mv^2/2}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z dx dy dz \quad (100.7)$$

(véase (98.1), (98.24) y (100.6)). Aquí A es un factor normalizante, igual a $n_0 (m/2\pi kT)^{3/2}$. Recordemos que $\varepsilon_p = \varepsilon_p(x, y, z)$ y $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

En la distribución (100.7), la energía potencial ε_p y la energía cinética $mv^2/2$ y, por consiguiente, la energía total E pueden tomar una sucesión ininterrumpida de valores. Si la energía total de la partícula puede sólo tomar una sucesión discreta de valores: E_1, E_2, \dots , como sucede, por ejemplo, para la energía interna de un átomo, la distribución de Boltzmann toma la forma

$$N_i = A e^{-E_i/kT}, \quad (100.8)$$

donde N_i es el número de partículas que se hallan en un estado con energía E_i , A , un coeficiente de proporcionalidad que debe satisfacer la condición

$$\sum N_i = A \sum e^{-E_i/kT} = N$$

(donde N es el número total de partículas en el sistema que consideramos). Poniendo en la fórmula (100.8) el valor de A hallado en la última correlación, obtenemos la expresión definitiva de la distribución de Boltzmann para el caso de valores discretos de la energía:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}. \quad (100.9)$$

§ 101. Determinación del número de Avogadro por Perrin

La distribución (100.2) sirvió a Perrin (1909) de base para los experimentos realizados con el fin de determinar el número de Avogadro. Diminutas partículas sólidas, suspendidas en un líquido, se encuentran en continuo movimiento desordenado, llamado browniano (véase el § 79). La causa de dicho movimiento consiste en que al ser el tamaño de las partículas suficientemente pequeño, las cantidades de movimiento que se comunican a una partícula al chocar con las moléculas que la rodean por todos lados, no se compensan. Contra una partícula de tamaño notorio choca al mismo tiempo gran número de moléculas, de forma que el resultado sumario

de los choques con las moléculas toma bien el valor medio. Con pequeños tamaños de las partículas, comienzan a manifestarse desviaciones del valor medio de las velocidades de moléculas aisladas y del número de las moléculas que chocan. Si la velocidad y el número de moléculas que chocan con la partícula por un lado, son diferentes para las moléculas que chocan por otro lado, la cantidad de movimiento resultante que se comunica a la partícula se distinguirá de cero y la partícula se pone en movimiento en la correspondiente dirección. En el siguiente momento de tiempo la cantidad de movimiento resultante adquiere otro sentido. Por consiguiente, la partícula se desplazará permanentemente de forma desordenada.

El movimiento browniano indica que las partículas suficientemente pequeñas son incorporadas al movimiento térmico que realizan las moléculas. Al tomar parte en dicho movimiento, semejantes partículas se deben comportar como gigantescas moléculas y a ellas deben difundirse las regularidades de la teoría cinética, en particular la ley de distribución de Boltzmann (véase (100.2)).

En los experimentos de Perrin la fundamental dificultad consistía en la preparación de iguales partículas y la determinación de su masa. Haciendo múltiples veces uso del método de centrifugación, Perrin consiguió preparar una emulsión de alta homogeneidad de bolas prácticamente iguales de goma guta¹⁾ con radios de un orden de varias décimas de micrómetro. La emulsión se introducía en una cubeta plana de vidrio de 0,1 mm de profundidad y se estudiaba con un microscopio (fig. 101.1). Este tenía tan pequeña profundidad de campo visual que con él sólo se veían las partículas situadas en una capa horizontal de grosor aproximado igual a 1 μm . Desplazando el microscopio en dirección vertical podía ser investigada la distribución de las partículas brownianas por la altura de la capa.

Designemos por h la altura de la capa sobre el fondo de la cubeta, que vemos en el microscopio. El número de partículas que se hallan en el campo visual del microscopio determinábase con la fórmula

$$\Delta N = n(h) S \Delta h,$$

donde $n(h)$ es el número de partículas brownianas por unidad de volumen a la altura h , S , el área, Δh , la profundidad del campo visual del microscopio.

Aplicando la fórmula (100.2) a las partículas brownianas, podemos escribir:

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{p'h}{kT}\right),$$

¹⁾ Goma guta es látex condensado obtenido de los cortes hechos en la corteza de ciertos géneros de árboles que crecen en East-India y en Sri Lanka.

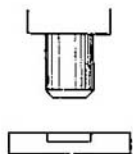


Fig. 101.1

donde n_0 es el número de partículas por unidad de volumen para $h = 0$, p' , el peso de la partícula browniana en la emulsión, es decir, tomado teniendo en cuenta las correcciones para la ley de Arquímedes.]

Después de escribir las expresiones del número de partículas ΔN para dos alturas diferentes h_1 y h_2 hallamos

$$\Delta N_1 = n_0 \exp\left(-\frac{p'h_1}{kT}\right) S \Delta h, \quad \Delta N_2 = n_0 \exp\left(-\frac{p'h_2}{kT}\right) S \Delta h.$$

Por fin, tomando el logaritmo de la razón $\Delta N_1/\Delta N_2$, llegamos a la siguiente expresión:

$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{p'(h_2 - h_1)}{kT}.$$

Con ayuda de esta fórmula, según p' , T , $(h_2 - h_1)$, ΔN_1 y ΔN_2 medidas, es posible determinar la constante de Boltzmann k . A continuación, dividiendo la constante de los gases R por k , se puede hallar el número de Avogadro N_A .

El valor de N_A , obtenido por Perrin empleando diversas emulsiones, se encontraba en los límites desde $6,5 \cdot 10^{23}$ hasta $7,2 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. El valor de N_A , determinado por métodos más precisos, es igual a $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Así, pues, el valor obtenido por Perrin concuerda correctamente con los valores hallados con ayuda de otros métodos, lo que demuestra que la distribución de Boltzmann puede ser aplicada a las partículas brownianas.

§ 102. Estados macro y microscópico.

Peso estadístico

El estado de un cuerpo macroscópico (o sea, formado por una enorme cantidad de moléculas) puede ser prefijado con el volumen, presión, temperatura, energía interna y otras magnitudes macroscópicas (es decir, que caracterizan el cuerpo por completo). El estado caracterizado de este modo recibe el nombre de *estado macroscópico* (*macroestado*).

El estado de un cuerpo macroscópico, caracterizado con tan elevado detalle que resultan prefijados los estados de todas las moléculas que forman el cuerpo, denominase *estado microscópico* (*microestado*).

Todo macroestado puede ser realizado por diferentes procedimientos, cada uno de los cuales corresponde a cierto microestado del cuerpo. El número de diversos microestados correspondientes al macroestado dado recibe el nombre de *peso estadístico* o bien *probabilidad termodinámica* de macroestado. Así, pues, el peso estadístico resulta ser el número de procedimientos microscópicos con los que puede ser realizado el macroestado dado.

Con el fin de aclarar la noción de peso estadístico, examinemos los procedimientos con los que las moléculas de gas pueden distribuirse entre las dos mitades de un recinto que contiene gas. Sea N el número total de moléculas. Como característica del estado del gas tomemos el número de moléculas en la parte izquierda del recinto que designaremos con la letra n (correspondientemente el número de moléculas en la mitad derecha será $N - n$). El estado de una molécula aislada se caracterizará indicando en cuál de las mitades del recinto ella se encuentra. Es evidente, que semejante descripción del estado del gas y de los estados de moléculas aisladas no es en absoluto completa. No obstante, es suficiente para aclarar en este ejemplo las singularidades características de la conducta estadística de cualquier sistema macroscópico.

Examinemos primeramente el caso, cuando el número total de moléculas es igual a cuatro (fig. 102.1). Con igual probabilidad cada una de las moléculas puede hallarse tanto en la mitad izquierda

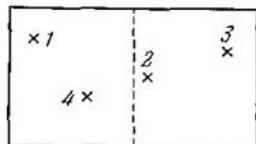


Fig. 102.1

del recinto, como en la derecha. Por esta razón, la probabilidad de que, por ejemplo, la molécula 1 se encuentre en la mitad izquierda del recinto, es igual a $1/2$. El que la molécula 1 se encuentre en la mitad izquierda del recinto y la molécula 2 también se halle en ella, son acontecimientos estadísticamente independientes. Por esta causa, la probabilidad de que las moléculas 1 y 2 se hallen en la parte izquierda del recinto es igual al producto de las probabilidades, es decir, a $(1/2)^2$. Continuando estos razonamientos, obtenemos que la probabilidad de que las cuatro moléculas se encuentren en la mitad izquierda del recinto, es igual a $(1/2)^4$.

Razonamientos análogos nos proporcionan que la probabilidad de cualquier disposición de las moléculas en el recinto (digamos, con la que la 1ª y 4ª moléculas se encontrarán en la mitad izquierda del recinto y las 2ª y 3ª, en la derecha) también es igual a $(1/2)^4$. Cada una de las disposiciones es cierto microestado del gas. De lo dicho con anterioridad se deduce que la probabilidad de todos los microestados es la misma e igual a $(1/2)^4$.

En la tabla 102.1 se aducen todos los posibles procedimientos de distribución de las moléculas entre las mitades del recinto (todos los microestados de gas). El estado caracterizado por el hecho de que, por ejemplo, en la parte izquierda del recinto se halla una molécula (indiferentemente de cuál de ellas), mientras que en la derecha, tres moléculas, es un macroestado. En la tabla vemos que a dicho macroestado corresponden 4 microestados. Por lo tanto, el peso estadístico del macroestado dado es igual a 4, mientras que la probabilidad (corriente, y no termodinámica) es igual a $4/16$.

Tabla 102.1

Estado		Procedimiento para realizar el estado		Número de procedimientos para realizar el estado dado (Ω)
Número de moléculas a la izquierda	Número de moléculas a la derecha	Nº de las moléculas a la izquierda	Nº de las moléculas a la derecha	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
Total de procedimientos				$2^4 = 16$

El macroestado con el que en las dos mitades del recinto se encuentra un número igual de moléculas, es realizado mediante seis microestados. De modo correspondiente, su peso estadístico es igual a 6 y la probabilidad (corriente), a $6/16$.

Del ejemplo que hemos examinado se desprende que todos los microestados del sistema dado son equiprobables, por lo que el peso estadístico resulta ser proporcional a la probabilidad (corriente) del macroestado. La afirmación acerca de la equiprobabilidad de todos los microestados yace en la base de la física estadística y lleva el nombre de *hipótesis ergódica*.

De acuerdo con la tabla 102.1, en el caso de cuatro moléculas, hay una gran probabilidad (igual a $1/8$) de que todas las moléculas se reúnan en una de las mitades del recinto (izquierda o derecha). Pero al aumentar el número de moléculas la situación varía de forma notoria.

Hallemos el número de procedimientos (número de microestados) con los cuales puede ser realizado un macroestado que se caracteriza por haber en la mitad izquierda del recinto n moléculas de la cantidad total N de éstas, mientras que en la derecha $(N - n)$ moléculas. Con este fin, numeremos las moléculas aduciendoles los números desde 1 hasta N . A continuación, tomaremos las moléculas, una por una, y las colocaremos en la mitad izquierda del recinto. La primera molécula puede ser elegida con N procedimientos, la segunda con $(N - 1)$ procedimientos, la tercera con $(N - 2)$ procedimientos y, por fin, es posible elegir la n -ésima molécula con $(N - n + 1)$ procedimientos. Las restantes $(N - n)$ moléculas son colocadas en la mitad derecha del recinto.

De lo expuesto más arriba se deduce que el número z de procedimientos, con los que se puede tomar de modo aleatorio n moléculas de la cantidad total N de éstas, para la mitad izquierda del recinto, es igual a

$$z = N(N - 1)(N - 2) \dots (N - n + 1).$$

Acabando la multiplicación y dividiendo este número por $(N - n)!$, hallamos la expresión

$$z = \frac{N!}{(N - n)!}. \quad (102.1)$$

Sin embargo, no todos los z procedimientos conducen a microestados que se diferencian entre sí. Algunos microestados sólo se diferencian por el conjunto de los números de las moléculas, elegidas para cada una de las mitades del recinto, pero no por la sucesividad con la que dichas moléculas fueron elegidas. Por ejemplo, para $N = 3$ y $n = 2$ se obtienen las muestras

$$\begin{array}{ccc} 1-2 & 2-1 & 3-1 \\ 1-3 & 2-3 & 3-2 \end{array}$$

De ellas, las muestras 1 - 2 y 2 - 1 corresponden a un mismo microestado (en la mitad izquierda las 1ª y 2ª moléculas, en la derecha, la 3ª). Lo mismo se refiere a las muestras 1 - 3 y 3 - 1, así como a 2 - 3 y 3 - 2. De este modo, las muestras que sólo se diferencian por la permutación de n números de moléculas, elegidas para la mitad izquierda del recinto (tales muestras son $n!$), corresponden a un mismo microestado. Por lo tanto, para hallar el número de microestados, con el que puede ser realizado el macroestado $(n, N - n)$, hay que dividir el número (102.1) por $n!$. Como resultado obtenemos la siguiente expresión para el peso estadístico

$$\Omega(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}. \quad (102.2)$$

Es fácil cerciorarse de que $\Omega(2, 4 - 2) = 6$, mientras que $\Omega(1, 4 - 1) = 4$ (véase la tabla 102.1).

En la tabla 102.2 se aducen los valores de Ω calculados con la fórmula (102.2) para el caso $N = 24$. El número completo de procedimientos de distribución de 24 moléculas entre las dos mitades del recinto es igual a $2^{24} = 16\,777\,216$ y sólo en dos casos todas las

Tabla 102.2

Número de moléculas		Ω	Probabilidad	Número de moléculas		Ω	Probabilidad
a la derecha	a la izquierda			a la derecha	a la izquierda		
0	24	1	$6 \cdot 10^{-7}$	9	15	1 307 504	$7,8 \cdot 10^{-2}$
1	23	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$	10	14	1 961 256	0,117
2	22	276	$1,6 \cdot 10^{-5}$	11	13	2 496 144	0,149
3	21	2 024	$1,2 \cdot 10^{-4}$	12	12	2 704 156	0,161
4	20	10 626	$6,3 \cdot 10^{-4}$	13	11	2 496 144	0,149
5	19	42 504	$2,5 \cdot 10^{-3}$
6	18	134 596	$8 \cdot 10^{-3}$	23	1	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$
7	17	346 104	$2 \cdot 10^{-2}$	24	0	1	$6 \cdot 10^{-7}$
8	16	735 471	$4,4 \cdot 10^{-2}$				

En total $2^{24} = 16\,777\,216$ procedimientos

moléculas resultan estar concentradas en una de las mitades del recinto. La probabilidad de semejante acontecimiento es, aproximadamente, 10^{-7} . En cuatro centímetros cúbicos de aire hay cerca de 10^{20} moléculas. La probabilidad de que todas estas moléculas se acumulen en una de las mitades del recinto es igual a dos dividido por dos a la 10^{20} potencia, lo que constituye unos $10^{-3} \cdot 10^{19}$. Esta probabilidad es tan pequeña que, prácticamente, puede ser considerada igual a cero.

En la fig. 102.2 está representada una gráfica que muestra cómo varía con el transcurso del tiempo el número de moléculas n en una de las mitades del recinto. Este número oscila cerca de un valor medio, igual a $N/2$.

Las desviaciones casuales de los valores de cierta magnitud física x de su valor medio $\langle x \rangle$ reciben el nombre de *fluctuaciones* de esta magnitud. Designando la fluctuación con Δx , hallamos que

$$\Delta x = x - \langle x \rangle. \quad (102.3)$$

La magnitud media aritmética (102.3) es nula. En realidad

$$\langle \Delta x \rangle = \langle (x - \langle x \rangle) \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0.$$

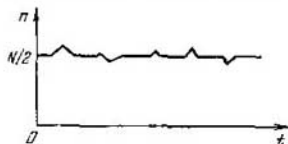


Fig. 102.2

Por esta causa, en calidad de característica de las fluctuaciones se toma la *fluctuación media cuadrática*, igual a

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}. \quad (102.4)$$

Es más demostrativa la fluctuación relativa de la magnitud x , que se determina con la razón

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}}{x}. \quad (102.5)$$

En física estadística se demuestra que la fluctuación relativa de una magnitud aditiva (es decir, de semejante magnitud, cuyo valor para un cuerpo es igual a la suma de los valores de sus partes aisladas) es razón inversa a la raíz cuadrada del número N de las moléculas que forman el cuerpo:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}}{x} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (102.6)$$

De acuerdo con los datos de la tabla 102.1 calculemos la fluctuación relativa del número de moléculas en la mitad izquierda del recinto. Realicemos los cálculos con ayuda de la fórmula (93.5).

Tabla 102.3

$n - N/2$	P
-2	1/16
-1	4/16
0	6/16
+1	4/16
+2	1/16

En la tabla 102.3 se aducen los valores de las fluctuaciones y su probabilidad P . En correspondencia con dichos datos

$$\langle(n - N/2)^2\rangle = (-2)^2 \cdot 1/16 + (-1)^2 \cdot 4/16 + (0)^2 \cdot 6/16 + (+1)^2 \cdot 4/16 + (+2)^2 \cdot 1/16 = 1.$$

Por consiguiente, la fluctuación media cuadrática es igual a $\sqrt{1} = 1$, mientras que la fluctuación relativa, a $1/2$ (el valor medio de n es 2). Cálculos análogos, realizados con los datos de la tabla 102.2, para la fluctuación media cuadrática nos proporcionan el valor 2.45, en tanto que para la fluctuación relativa, el valor 0,204. Es fácil cerciorarse de que

$$0,5 : 0,204 = \sqrt{24} : 4. \quad (102.7)$$

Esta correlación concuerda con la fórmula (102.6).

De la tabla 102.2 se desprende que las desviaciones del número medio de moléculas (igual a 12) a no más de 2 moléculas se realizan con una probabilidad igual a 0,7, mientras que las desviaciones a no más de 3 moléculas, con una probabilidad de 0,85. Si el número de moléculas pudiera ser fraccionario, sería posible decir que la mayor parte del tiempo el gas se encontraría en tales estados, en los que las desviaciones del número de moléculas del medio no superarían la fluctuación media cuadrática, es decir, 2,45.

Al confeccionar una proporción análoga a (102.7) para $N = 4$ y $N = 10^{20}$ obtenemos una fluctuación relativa (f. r.) del número de moléculas en la mitad izquierda del recinto, cuando $N = 10^{20}$. Esta proporción tiene la forma

$$0,5 : \text{f. r.} = \sqrt{10^{20} : 4},$$

de donde la f. r. = 10^{-10} . El resultado obtenido quiere decir que el valor del número de las moléculas en una de las mitades del recinto sufre variaciones que, en lo fundamental, no superan una unidad de la décima cifra significativa.

Hemos examinado las fluctuaciones del número de moléculas en una de las mitades del recinto. También sufren fluctuaciones, es decir, desviaciones de los valores medios, otras características macroscópicas, tales como la presión, la densidad del gas en diversos puntos del espacio, etc.

El macroestado de un sistema es equilibrado, cuando éste no tiende a variar con el transcurso del tiempo. Claro está, que la carencia de semejante tendencia se expresará con la mayor fuerza en el macroestado más probable de todos los que son posibles para el sistema dado. La probabilidad de un estado es proporcional a su peso estadístico. Por esta razón, podemos definir el estado de equilibrio como un estado con el máximo peso estadístico.

Un sistema que está en estado de equilibrio, de vez en cuando, se desvía de forma espontánea del equilibrio. Sin embargo, estas desviaciones son insignificantes y de poca duración. La parte aplastante del tiempo, el sistema se halla en estado de equilibrio, caracterizado por el peso estadístico máximo.

La física estadística revela la naturaleza de los procesos irreversibles. Supongamos que en principio el gas estaba en la mitad izquierda del recinto, separada por un tabique de la derecha vacía. Si se quita el tabique, el gas se propaga espontáneamente por todo el recinto. Este proceso será irreversible, ya que la probabilidad de que como resultado del movimiento térmico todas las moléculas se reúnan en una de las mitades del recinto, como hemos visto, es prácticamente nula. Por lo tanto, sin influjo exterior el gas no puede por sí sólo concentrarse de nuevo en la mitad izquierda del recinto.

Así, pues, el proceso de propagación del gas por todo el recinto resulta ser irreversible a causa de que el proceso inverso a él es

poco probable. Esta conclusión puede ser también difundida a otros procesos. Todo proceso irreversible es un proceso tal, para el que el proceso inverso es en extremo poco probable.

§ 103. Entropía

En el párrafo anterior fue establecido que la probabilidad de un macroestado (en adelante diremos simplemente estado) es proporcional a su peso estadístico Ω , es decir, al número de procedimientos microscópicos con los que puede ser realizado el macroestado prefijado. Por esto, como característica de la probabilidad del estado, sería posible tomar ese mismo número, o sea, Ω . Pero semejante característica no tendría la propiedad de aditividad. Para cerciorarnos de esto, dividamos el sistema dado en dos subsistemas que, prácticamente, no están en interacción. Sea que dichos subsistemas se hallen en estados con pesos estadísticos Ω_1 y Ω_2 . El número de procedimientos con el que puede realizarse el correspondiente estado del sistema, es igual al producto del número de procedimientos con los que pueden ser realizados los estados de cada uno de los subsistemas por separado:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \quad (103.1)$$

De aquí sigue que Ω en realidad no es una magnitud aditiva.

Tomando los logaritmos de la correlación (103.1), hallamos

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2. \quad (103.2)$$

De (103.2) se deduce que $\ln \Omega$ es una magnitud aditiva. Tratar magnitudes de este tipo es mucho más sencillo y cómodo. Por esta razón, como característica de la probabilidad del estado se toma la magnitud S , proporcional al logaritmo del peso estadístico. Por una causa que aclararemos más adelante, el coeficiente de proporcionalidad se elige igual a la constante de Boltzmann k . La magnitud que definimos mediante semejante procedimiento

$$S = k \ln \Omega \quad (103.3)$$

recibe el nombre de *entropía* del sistema.

De lo dicho en el párrafo anterior se desprenden las siguientes propiedades de la entropía:

1. La entropía de un sistema aislado crece al transcurrir una transformación irreversible. En efecto, un sistema aislado (o sea, dejado de sí mismo) pasa de los estados menos probables a los más probables, lo que se acompaña del crecimiento de la magnitud (103.3).

2. La entropía es máxima en un sistema que se encuentra en estado de equilibrio.

Remarquemos una vez más que las afirmaciones expresadas no tienen carácter absolutamente riguroso. Por ejemplo, la entropía de un sistema en estado de equilibrio, sufre fluctuaciones negativas insignificantes de corta duración. No obstante, dichas fluctuaciones son tan pequeñas, que podemos considerar, prácticamente, que la entropía es constante e igual al valor máximo.

La afirmación de que *la entropía de un sistema aislado sólo puede crecer* (o que al alcanzar el valor máximo queda constante) lleva el nombre de *ley de crecimiento de la entropía* o bien *segundo principio de termodinámica*. Con otras palabras podemos decir que la entropía de un sistema aislado no puede decrecer.

Así, pues, cuando en un sistema aislado transcurre una transformación irreversible, la entropía crece, es decir, se cumple la correlación

$$dS > 0. \quad (103.4)$$

Con el fin de aclarar cómo se conduce la entropía en un sistema no aislado, hay que establecer la ligazón entre el incremento de la entropía dS y la cantidad de calor comunicado al sistema $d'Q$. Como la entropía es una función de estado, ella deberá determinarse por los parámetros de estado del cuerpo (o del sistema). El gas ideal posee las más sencillas propiedades. Su estado de equilibrio se define por completo prefijando dos parámetros, por ejemplo, el volumen V y la temperatura T . Intentemos hallar la forma de la función $S = S(V, T)$ para un gas ideal monoatómico.

Consideremos un gas ideal monoatómico en equilibrio que se encuentra en un depósito de volumen V . Vamos a considerar que no hay campos de fuerza exteriores. El número de moléculas del gas es igual a N , su temperatura, a T .

El macroestado del gas se caracteriza por los valores de los parámetros V y T , el microestado se determina prefijando las coordenadas y las velocidades de todas las N moléculas. Las distribuciones de las moléculas por las coordenadas y las velocidades son independientes. Por esta razón, el peso estadístico Ω del macroestado puede ser presentado como el producto del factor Ω_{esp} , que determina la cantidad de diversas distribuciones de las moléculas en el espacio, y por el factor Ω_{vel} , que determina el número de diferentes distribuciones de las moléculas por las velocidades:

$$\Omega = \Omega_{\text{esp}} \cdot \Omega_{\text{vel}}. \quad (103.5)$$

Efectivamente, cada una de las Ω_{esp} distribuciones en el espacio puede realizarse en conjunto con cualquiera de las Ω_{vel} distribuciones por las velocidades. De aquí se deduce la fórmula (103.5).

Así, pues, en el caso que estudiamos, la expresión para la entropía tiene la forma

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_{\text{esp}} + k \ln \Omega_{\text{vel}}. \quad (103.6)$$

De esta fórmula sigue que la definición de la entropía de un gas ideal se reduce a hallar los números Ω_{esp} y Ω_{vel} . Después de aclarar cómo estos números dependen de los parámetros del gas V y T , hallaremos la entropía como función de dichos parámetros.

Para determinar el número Ω_{esp} , dividamos el volumen V , ocupado por el gas, en células cúbicas iguales. Elijamos el volumen de una célula ΔV de forma que el número de éstas

$$r = V/\Delta V \quad (103.7)$$

sea mucho menor que el número de moléculas N ($r \ll N$). Entonces, en cada célula, por término medio, habrá muchas moléculas. Más abajo veremos que la dimensión de las células (salvo la condición

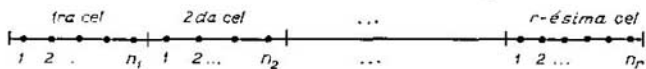


Fig. 103.1

$r \ll N$) no influye en alto grado sobre la expresión para la entropía.

Examinemos un macroestado caracterizado por el hecho de que en la 1ª célula hay n_1 moléculas, en la 2ª, n_2 moléculas, ..., en la r -ésima célula, n_r moléculas ($\sum n_i = N$). Hallemos el número de procedimientos (o sea, el número de microestados) con los que se puede realizar semejante macroestado. Con este fin, fijemos en el interior de las células los «lugares» en los que vamos a «colocar» las moléculas al realizar su distribución por las células (en la fig. 103.1 estos lugares se han marcado con puntos).

Es posible disponer las moléculas por los lugares indicados en la fig. 103.1 con ayuda de $N!$ procedimientos ($N!$ es el número de reinstalaciones de N moléculas por N lugares). Sin embargo, las reinstalaciones con las que sólo varía el orden de disposición de las moléculas por n_1 lugares de la 1ª célula (semejantes reinstalaciones pueden ser $n_1!$), o bien la reinstalación de las moléculas por n_2 lugares de la 2ª célula (semejantes reinstalaciones pueden ser $n_2!$), etc., no conduce a un nuevo microestado. Recordemos que los microestados por separado sólo se distinguen por los números de las moléculas que penetran a diversas células. Fijemos los números n_1 de las moléculas que se encuentran en la 1ª célula. A cada una de las posibles distribuciones del resto de las moléculas por otras células corresponden $n_1!$ diferentes disposiciones de las moléculas en la 1ª célula. Por esto, dividiendo el número total de reinstalaciones $N!$ por $n_1!$, excluimos de la consideración aquellas reinstalaciones que sólo se diferencian por el procedimiento de disposición de las moléculas en la 1ª célula. Después, dividiendo $N!/n_1!$ por $n_2!$ excluimos de la consideración las reinstalaciones que sólo se dife-

rencian por el procedimiento de disposición de las moléculas en la 2ª célula. Si continuamos este proceso llegaremos a la expresión

$$\Omega_{\text{esp}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_r!} \quad (103.8)$$

que nos proporciona el número de distribuciones de las moléculas por las células, que sólo se distinguen por los números de las moléculas que se hallan en distintas células (comp. con (102.2)). Este número es la parte «espacial» del peso estadístico.

Como por suposición no hay campos de fuerzas exteriores, en estado de equilibrio las moléculas se distribuirán por el volumen con densidad constante. Por consiguiente, los números n_1, n_2, \dots, n_r resultan ser, por término medio, de la misma magnitud e iguales a $n = N/r$ (recordemos que r es el número de células). De este modo, para un estado de equilibrio la parte «espacial» del peso estadístico es igual a

$$\Omega_{\text{esp}} = \frac{N!}{(n!)^r}$$

Al tomar el logaritmo

$$\ln \Omega_{\text{esp}} = \ln N! - r \ln n! \quad (103.9)$$

De acuerdo con la fórmula de Stirling (véase el Apéndice II)

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (103.10)$$

Haciendo uso de esta fórmula, transformamos (103.9) del modo siguiente:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{esp}} &\approx N \ln N - N - r (n \ln n - n) = N \ln N - N \ln n = \\ &= N \ln (N/n) \text{ (hemos tenido en cuenta que } rn = N). \text{ La relación } N/n \\ &\text{es igual a } V/\Delta V. \text{ Por lo tanto,} \end{aligned}$$

$$\ln \Omega_{\text{esp}} = N \ln (V/\Delta V) = N \ln V - N \ln \Delta V \quad (103.11)$$

Pasemos a hallar Ω_{vel} . Introduzcamos un espacio por cuyos ejes se trazan las componentes de las velocidades de las moléculas (espacio de velocidades). Dividamos este espacio en iguales células cúbicas de volumen $\Delta\Lambda$. Más adelante se aclarará que el valor de $\Delta\Lambda$, como el de ΔV , no tiene importancia, sólo es importante que el volumen $\Delta\Lambda$ sea lo suficientemente grande para que en él «quepan» muchas moléculas.

Con estado de equilibrio, la densidad ρ de los puntos que representan las velocidades de las moléculas, se determina por la función de distribución de Maxwell (véase (98.1), (98.14) y (98.24)):

$$\begin{aligned} \rho = N / (v_x, v_y, v_z) &= N \Lambda^3 \exp \left(- \frac{m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right) = \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{mv^2}{2kT} \right). \end{aligned}$$

Designemos la velocidad que corresponde a la i -ésima célula con v_i y obtengamos para la «densidad de las moléculas» en dicha célula el valor

$$\rho_i = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_i^2}{2kT} \right).$$

Por fin, multiplicando la densidad ρ_i por el volumen de la célula $\Delta\Lambda$, obtenemos el número de moléculas n_i que entran en la célula i -ésima:

$$n_i = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_i^2}{2kT} \right) \Delta\Lambda. \quad (103.12)$$

Por analogía con (103.8) llegamos a la conclusión de que el número de procedimientos con los que las moléculas pueden ser distribuidas por las células con los números n_i prefijados, es igual a

$$\Omega_{\text{vel}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots}. \quad (103.13)$$

A diferencia de (103.8), ahora el número de células es infinitamente grande. No obstante, para las células suficientemente alejadas del eje de coordenadas, el número n_i , prácticamente, es cero. Tomando los logaritmos de la expresión (103.13), obtenemos

$$\ln \Omega_{\text{vel}} = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

Haciendo uso de la fórmula (103.10), hallamos

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{vel}} &\approx N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (103.14) \end{aligned}$$

($\sum n_i = N$).

De acuerdo con (103.12)

$$\ln n_i = \ln N + \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi k} \right) - \frac{3}{2} \ln T - \frac{mv_i^2}{2kT}.$$

La sustitución de esta expresión en (103.14) nos conduce a la fórmula

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{vel}} &= N \ln N - \left(\ln N + \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k} - \frac{3}{2} \ln T \right) \sum_i n_i + \\ &+ \frac{1}{kT} \sum_i n_i \frac{mv_i^2}{2}. \quad (103.15) \end{aligned}$$

La expresión $\sum n_i \frac{mv_i^2}{2}$ es equivalente a $N \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = N \frac{3}{2} kT$, la suma $\sum n_i$ es igual a N . Tomando esto en consideración reescribimos

(103.15) de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{vel}} = & N \ln N - N \ln N - N \ln \Delta \Lambda - \frac{3}{2} N \ln \frac{m}{2\pi k} + \\ & + \frac{3}{2} N \ln T + \frac{1}{kT} N \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} N \ln T - N \ln \Delta \Lambda + \\ & + \frac{3}{2} N \left[1 - \ln \frac{m}{2\pi k} \right] = \frac{3}{2} N \ln T - N \ln \Delta \Lambda + \frac{3}{2} N \alpha. \end{aligned} \quad (103.16)$$

Hemos designado aquí con α la expresión entre paréntesis angulares que no contiene los parámetros de estado del gas.

Haciendo N igual al número de Avogadro N_A en (103.11) y (103.16) y, a continuación, poniendo dichas expresiones en (103.6), llegaremos a la fórmula para la entropía de un mol de un gas ideal monoatómico:

$$S_m = kN_A \ln V - kN_A \ln \Delta V + \frac{3}{2} kN_A \ln T - kN_A \ln \Delta \Lambda + \frac{3}{2} kN_A \alpha.$$

El producto kN_A es igual a la constante de los gases R . Por lo tanto,

$$S_m = R \ln V + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln (\Delta V \cdot \Delta \Lambda) + \frac{3}{2} R \alpha.$$

Introduciendo la designación

$$S_0 = -R \ln (\Delta V \cdot \Delta \Lambda) + \frac{3}{2} R \alpha \quad (103.17)$$

y tomando en consideración que $3/2 R$ es la capacidad calorífica molar de un gas monoatómico con volumen constante C_V , llegamos a la fórmula definitiva:

$$S_m = R \ln V + C_V \ln T + S_0. \quad (103.18)$$

Ésta determina la entropía molar de un gas ideal, monoatómico¹⁾ como función de los parámetros de estado V y T . Haciendo uso de la ecuación de estado, podemos pasar a la expresión para determinar la entropía con ayuda de otros parámetros, por ejemplo, con V y p .

En (103.17) vemos que la elección de las dimensiones de las células ΔV y $\Delta \Lambda$ sólo influye sobre el valor de la constante aditiva S_0 con la precisión hasta la que se determina la entropía con la fórmula (103.18).

Al comunicar al gas un calor $d'Q$ variarán o T (siendo constante V), o bien V (siendo constante T), o ambos parámetros T y V . En correspondencia, también variará la entropía. Para ligar dicha variación con $d'Q$, derivemos la expresión (103.18) y multipliquémos-

¹⁾ En el § 107 será mostrado que la fórmula (103.18) es válida para un gas ideal con moléculas multiatómicas.

la por T . Como resultado obtenemos

$$T dS_m = \frac{RT}{V_m} dV_m + C_V dT$$

(para remarcar que se trata de un mol de gas, hemos dado a V el índice «m»).

El sumando $C_V dT$ proporciona el incremento de la energía interna del gas dU_m . Suponiendo que el proceso de comunicación del calor $d'Q$ es reversible, podemos representar el sumando $(RT/V_m) dV_m$ en la forma $p dV_m = d'A$. De este modo llegamos a la correlación

$$T dS_m = p dV_m + dU_m.$$

A causa de la aditividad de S , V y U una correlación análoga tiene lugar para la masa del gas tomada al azar

$$T dS = p dV + dU = d'A + dU.$$

De acuerdo con el primer principio de termodinámica el segundo miembro de esta ecuación es $d'Q$. Así, que

$$T dS = d'Q.$$

De aquí

$$dS_{gim} = \frac{d'Q}{T} \quad (\text{transformación reversible}) \quad (103.19)$$

(el índice «gim» significa «gas ideal monoatómico»).

La fórmula (103.19) ha sido obtenida considerando un gas ideal monoatómico. Sin embargo, es fácil difundirla a cualquier sistema termodinámico. Supongamos que tenemos un sistema aislado en estado de equilibrio, en cuya composición, además de un gas ideal monoatómico, entran otros cuerpos, el conjunto de los cuales llamaremos subsistema. Todas las partes del sistema tienen igual temperatura (en caso contrario el estado del sistema no será de equilibrio).

A causa de la aditividad, la entropía del sistema S_{sist} puede ser representada en la forma

$$S_{sist} = S_{subs} + S_{gim},$$

donde S_{subs} es la entropía del subsistema, S_{gim} , la entropía de un gas ideal monoatómico. Sea que la temperatura del gas ha sufrido una fluctuación dT infinitamente pequeña. Por esta causa, el gas recibirá del subsistema una cantidad de calor $d'Q_{gim}$. En tal caso, el subsistema recibirá un calor $d'Q_{subs} = -d'Q_{gim}$. A causa de la pequeñez de dT , podemos considerar que esta transformación es reversible. Por consiguiente, la entropía del gas obtendrá el incremento $dS_{gim} = d'Q_{gim}/T$.

Al transcurrir en un sistema aislado una transformación reversible, la entropía del sistema debe quedar constante. De aquí se desprende, que

$$dS_{sist} = dS_{subs} - dS_{gim} = 0.$$

Teniendo en cuenta el valor de dS_{g1m} , obtenemos la siguiente expresión para la entropía del subsistema

$$dS_{\text{subs}} = -dS_{g1m} = \frac{-d'Q_{g1m}}{T} = \frac{d'Q_{\text{subs}}}{T}.$$

De este modo, para un conjunto de cuerpos arbitrarios también es justa la fórmula

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (\text{transformación reversible}). \quad (103.20)$$

Aquí $d'Q$ es la cantidad de calor que el sistema ha recibido durante la transformación reversible, T , la temperatura del sistema.

Cabe señalar, que en tanto que $d'Q$ no es una diferencial completa, la expresión (103.20) sí lo es (la entropía es función del estado).

Ahora, podemos explicar por qué en la fórmula (103.3) se toma como coeficiente de proporcionalidad la constante de Boltzmann k . Gracias a este coeficiente la proporcionalidad entre dS y $d'Q/T$ resulta ser igual a la unidad (véase (103.20)).

Un estado que se realiza con un número relativamente pequeño de procedimientos recibe el nombre de *ordenado* o *no casual*, mientras que el estado que se realiza con ayuda de muchos procedimientos diferentes, denomínase *desordenado* o *casual*. Es decir, la entropía es la medida cuantitativa del grado de desorden molecular del sistema. Esta circunstancia permite comprender el sentido de la correlación (103.20). Cuando comunicamos calor al sistema, esto conduce al aumento del movimiento térmico de las moléculas y, por lo tanto, al crecimiento del grado de desorden en el sistema. Mientras más alta sea la temperatura, es decir, mayor la energía interna del sistema, relativamente menor será la parte del desorden condicionado por la comunicación de la cantidad dada de calor $d'Q$.

Para que la igualdad (103.20) sea justa, tiene gran importancia la reversibilidad de la transformación, durante la que al sistema se le transmite el calor $d'Q$. Si dicha cantidad de calor $d'Q$ se comunica al sistema en el transcurso de una transformación irreversible, la entropía crece tanto como a consecuencia de la comunicación del calor, como también a consecuencia de la irreversibilidad de la transformación. Por esta razón, tiene lugar la desigualdad

$$dS > \frac{d'Q}{T} \quad (\text{transformación irreversible}). \quad (103.21)$$

Con $d'Q = 0$ esta desigualdad se convierte en la correlación (103.4). En la fórmula (103.21) se entiende por T la temperatura del recinto del que el sistema recibe el calor $d'Q$. Durante una transformación irreversible, la temperatura del sistema puede no tener un valor determinado, ya que el estado de aquél no es de equilibrio.

Las fórmulas (103.20) y (103.21) pueden ser reunidas si escribimos que

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}. \quad (103.22)$$

El signo de igualdad se refiere a las transformaciones reversibles, el de desigualdad, a las irreversibles.

La correlación (103.22) es la base para las aplicaciones termodinámicas del concepto de entropía. Dichas aplicaciones serán tratadas en el siguiente capítulo.

Por regla, con el cero absoluto todo cuerpo¹⁾ se halla en el estado fundamental, con el que su peso estadístico es igual a uno ($\Omega = 1$). En tal caso, la fórmula (103.3) proporciona un valor de la entropía igual a cero. De aquí se desprende que *la entropía de todo cuerpo tiende a cero cuando la temperatura también tiende a cero*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (103.23)$$

Esta afirmación es el contenido del llamado *teorema de Nernst*. A veces, la afirmación (103.23) recibe el nombre de *tercer principio de termodinámica*.

¹⁾ Esta regla tiene exclusiones que no vamos a considerar.

TERMODINÁMICA

§ 104. Leyes fundamentales de termodinámica

Al principio, la termodinámica fue creada como la ciencia acerca de las transformaciones del calor en trabajo. Sin embargo, las leyes en las que se basa la termodinámica, tienen un carácter tan general, que en la actualidad los métodos termodinámicos se aplican con gran éxito para la investigación de múltiples transformaciones (procesos) físicas y químicas y para el estudio de las propiedades de la sustancia y las radiaciones. Como ya indicamos en el § 79, al estudiar las propiedades y los procesos de transformación de la sustancia, la termodinámica no entra en detalles del cuadro microscópico de los fenómenos. Ésta considera los fenómenos apoyándose en las leyes (principios) fundamentales determinadas de la experiencia. Por esta causa, las deducciones a las que llega la termodinámica, tienen el mismo grado de certeza que las leyes sobre las que se basa. En lo que se refiere a estas últimas, ellas son la generalización de una enorme cantidad de datos experimentales.

La base de termodinámica está constituida por sus dos principios. El primero de ellos establece las correlaciones conmutativas que tienen lugar con las transformaciones de la energía de un género a otro. El segundo principio determina las condiciones con las que son posibles dichas transformaciones, es decir, define las posibles direcciones de ellas.

El primer principio de termodinámica afirma que *la cantidad de calor comunicada a un sistema se consume para el incremento de la energía interna del sistema y para que el sistema realice trabajo sobre los cuerpos exteriores:*

$$Q = U_2 - U_1 + A \quad (104.1)$$

o bien, en forma diferencial:

$$d'Q = dU + d'A \quad (104.2)$$

(véanse (83.2) y (83.4)).

A veces, el primer principio de termodinámica se enuncia de la forma siguiente: *el móvil perpetuo de primera especie es imposible, es decir, no puede existir un motor en funcionamiento periódico que realice mayor cantidad de trabajo que la energía que recibe del exterior.*

Todo motor es un sistema que múltiples veces realiza cierto proceso circular (ciclo). Supongamos que durante el ciclo el medio de trabajo (por ejemplo, un gas), primeramente, se expande hasta el volumen V_2 , después se comprime hasta el volumen inicial V_1

(fig. 104.1). Para que el trabajo durante el ciclo sea mayor que cero, la presión (y, por lo tanto, la temperatura) en el proceso de expansión debe ser mayor que durante la compresión. Con este fin, en el transcurso de la expansión hay que transmitir al medio de trabajo calor, mientras que durante la compresión hay que retirar el calor de él.

Después de realizar el ciclo, el medio de trabajo retorna al estado inicial. Por esta causa, la energía interna en el transcurso del ciclo es nula. La cantidad de calor comunicada al medio de trabajo por ciclo, es igual a $Q_1 - Q'_2$, donde Q_1 es el calor que recibe el medio de trabajo durante la expansión; Q'_2 , el calor que cede durante la compresión. El trabajo A realizado en el transcurso del ciclo es igual al área del ciclo (véase el § 84). Así, pues, la expresión (104.1), escrita para un ciclo, tiene la forma

$$A = Q_1 - Q'_2. \quad (104.3)$$

Un motor en funcionamiento periódico, que realiza trabajo a cuenta del calor recibido del exterior recibe el nombre de *máquina térmica*. Como sigue de (104.3) no todo el calor recibido del exterior Q_1 se

emplea para realizar trabajo útil. Para que el motor trabaje por ciclos, una parte del calor, igual a Q'_2 , deberá retornar al medio exterior, por lo que no puede ser utilizada como es debido (o sea, para realizar trabajo útil). Es evidente, que mientras con mayor plenitud transforma la máquina térmica el calor Q_1 que recibe del exterior en el trabajo útil A , mejor será la máquina. Por esta razón, se ha aceptado caracterizar la máquina térmica por *el rendimiento* η , que se determina como el cociente entre el trabajo A que se realiza durante el ciclo y el calor que recibe durante dicho ciclo Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (104.4)$$

Tomando en consideración la correlación (104.3), la expresión del rendimiento puede ser escrita así:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (104.5)$$

De la definición del rendimiento se desprende que éste no puede ser mayor que uno.

Al invertir el ciclo representado en la fig. 104.1 obtenemos el ciclo de una máquina frigorífica. Durante un ciclo, semejante máquina toma de un cuerpo a temperatura T_2 la cantidad de calor Q'_2 , y cede a un cuerpo a temperatura más alta T_1 la cantidad de calor Q_1 .

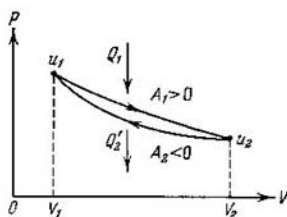


Fig. 104.1

En la máquina, en el transcurso del ciclo, deberá realizarse el trabajo A' . La eficacia de la máquina frigorífica es caracterizada por el coeficiente de refrigeración que se determina como la razón entre el calor Q_2 , tomado del cuerpo que se refrigera, y el trabajo A' que se consume para poner la máquina en funcionamiento:

$$\text{coeficiente de refrigeración} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

Como el primero, el segundo principio de termodinámica puede ser enunciado con ayuda de varios procedimientos. Una de las enunciaciones fue ofrecida en el § 103. Consiste en la afirmación de que *la entropía de un sistema aislado no puede decrecer*:

$$dS \geq 0. \quad (104.6)$$

Clausius enunció el segundo principio de termodinámica del modo siguiente: *son imposibles tales transformaciones en las que el único resultado final fuese el paso del calor de un cuerpo poco caliente a otro cuerpo más caliente*. No debemos entender el segundo principio como que éste prohíbe el paso del calor de un cuerpo menos caliente a otro más caliente. Precisamente, en la máquina frigorífica se realiza semejante transición. Pero ésta no es el único resultado de la transformación, que se acompaña de variaciones en los cuerpos circundantes, relacionadas con el trabajo A' sobre el sistema.

Mostremos que la transformación imaginaria, que contradice al segundo principio en la enunciación de Clausius, ejecutada en un sistema aislado se acompaña de la disminución de la entropía. De esta manera, al mismo tiempo, será mostrada la equivalencia de las enunciaciones del segundo principio de Clausius y de la física estadística, de acuerdo con las que la entropía de un sistema aislado no puede decrecer.

Previamente hagamos la siguiente observación. Supongamos que cierto cuerpo intercambia calor con otro cuerpo que vamos a denominar *foco calorífico*. Sea infinitamente grande la capacidad calorífica del foco. Esto quiere decir que si éste recibe o cede una cantidad finita de calor, su temperatura no variará. La transformación que transcurre en el cuerpo, acompañada de intercambio de calor con el foco, sólo puede ser reversible cuando durante dicha transformación la temperatura del cuerpo sea igual a la del correspondiente foco calorífico. En efecto, si, por ejemplo, el cuerpo recibe calor de un foco a temperatura T_1 , pero él tiene temperatura menor que T_1 , al transcurrir esta misma transformación en sentido inverso, el cuerpo puede retornar al foco caliente, el calor recibido de él sólo en el caso si su temperatura es, en todo caso, no menor que T_1 . Por consiguiente, durante el transcurso directo e inverso de la transformación la temperatura del cuerpo será diferente, en los dos casos el cuerpo pasa por diferentes secuencias de estado (caracterizadas por distintas

temperaturas) y la transformación que consideramos será irreversible.

Así, pues, la transformación acompañada de transferencia de calor sólo puede ser reversible cuando al recibir calor y cediéndolo de nuevo al foco caliente durante la inversión de la transformación, el cuerpo tiene una misma temperatura, igual a la del foco. Hablando en rigor, al recibir calor la temperatura del cuerpo debe ser en un valor infinitesimal menor que la del foco (en caso contrario el calor no pasará del foco al cuerpo), mientras que al ceder calor la temperatura del cuerpo debe ser en un valor infinitesimal mayor que la del foco.

Por lo tanto, la única transformación reversible que se acompaña del intercambio de calor con el foco calorífico, cuya temperatura queda invariable, es la transformación isotérmica, que transcurre a la temperatura del foco.

Examinemos un sistema aislado compuesto de dos cuerpos con igual capacidad calorífica C . Sea que el cuerpo B transmite al cuerpo A cierta cantidad de calor Q , a causa de lo cual la temperatura de A aumenta del valor T_{A0} a T_A , mientras que la temperatura de B disminuye del valor T_{B0} a T_B ($T_B < T_{B0} < T_{A0} < T_A$). Semejante transformación contradice al segundo principio en la enunciaci3n de Clausius. Hallemos la variaci3n de la entropía en este caso.

Durante el transcurso de la indicada transformaci3n se produce el intercambio de calor entre los cuerpos a temperaturas desiguales. De acuerdo con lo dicho más arriba semejante transformaci3n es irreversible. Pero la fórmula (103.20) sólo es aplicable a las transformaciones reversibles. Con el fin de encontrar la variaci3n de la entropía durante una transformaci3n irreversible se obra del modo siguiente. Considérase cierta transformaci3n reversible que conduce el sistema al mismo estado final que una transformaci3n irreversible, calculando la variaci3n de la entropía para esta transformaci3n con la fórmula

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (104.7)$$

(véase (103.20)).

De acuerdo con lo dicho más arriba, estudiemos una transformaci3n reversible en el transcurso de la cual el cuerpo B cede el calor Q a porciones $d'Q$ sucesivamente a una serie de focos caloríficos a temperaturas que tienen todos los valores desde T_{B0} hasta T_B , mientras que el cuerpo A recibe el calor Q a porciones $d'Q$ de una serie de focos a temperaturas desde T_{A0} hasta T_A . Como resultado, el sistema pasará de modo reversible del estado en el que los cuerpos tenían las temperaturas T_{A0} y T_{B0} al estado en el que las temperaturas de los cuerpos son iguales a T_A y T_B . Durante tal transformaci3n

el incremento de la entropía será

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_{A0}}^{T_A} \frac{C dT}{T} + \int_{T_{B0}}^{T_B} \frac{C dT}{T} = \\ &= C \ln \frac{T_A}{T_{A0}} + C \ln \frac{T_B}{T_{B0}} = C \ln \frac{T_A T_B}{T_{A0} T_{B0}}.\end{aligned}$$

Tomando en consideración que $T_A = T_{A0} + \alpha$, $T_B = T_{B0} - \alpha$ ($\alpha = Q/C > 0$), representemos ΔS en la forma

$$\Delta S = C \ln \frac{(T_{A0} + \alpha)(T_{B0} - \alpha)}{T_{A0} T_{B0}} = C \ln \left(1 - \frac{\alpha(T_{A0} - T_{B0})}{T_{A0} T_{B0}} - \frac{\alpha^2}{T_{A0} T_{B0}} \right).$$

Como $T_{A0} > T_{B0}$, la expresión entre paréntesis es menor que la unidad y, por consiguiente, $\Delta S < 0$. Así hemos mostrado que en el transcurso de la transformación imaginaria, que contradice al segundo principio en la enunciación de Clausius, la entropía decrece lo que está en contradicción con la ley de que la entropía no decrece.

A Kelvin pertenece otra enunciación del segundo principio de termodinámica. Se formula así: *son imposibles tales transformaciones cuyo único efecto fuese la extracción de cierto cuerpo una cantidad determinada de calor y la conversión íntegramente en trabajo de dicha cantidad de calor.*

A primera vista puede parecer que semejante enunciación contradice, por ejemplo, el proceso de expansión isotérmica de un gas ideal. Efectivamente, todo el calor que un gas ideal recibe de cierto cuerpo se transforma por completo en trabajo. No obstante, la recepción del calor y su conversión en trabajo, no es el único resultado de la transformación; además, como resultado de ésta se produce la variación del volumen del gas.

En la máquina térmica la conversión de calor en trabajo se acompaña, obligatoriamente, de una transformación adicional, es decir, de la transmisión de cierta cantidad de calor Q_2 al cuerpo más frío, a causa de lo cual la cantidad de calor Q_1 , recibida del cuerpo más caliente, no puede ser convertida íntegramente en trabajo.

Es fácil cerciorarse de que esta afirmación, contenida en la enunciación de Kelvin, se desprende lógicamente de la afirmación existente en la enunciación de Clausius. En efecto, el trabajo puede ser convertido por completo en calor, por ejemplo, por medio del rozamiento. Por esta razón, convirtiendo el calor, extraído de cierto cuerpo con ayuda de una transformación prohibida por la enunciación de Kelvin, íntegramente en trabajo y, a continuación, convirtiendo mediante el rozamiento dicho trabajo en calor, que se comunica a otro cuerpo a temperatura más alta, habríamos realizado una transformación imposible de acuerdo con la enunciación de Clausius.

Haciendo uso de las transformaciones prohibidas por el segundo principio de termodinámica, sería posible crear un motor que rea-

lizaría trabajo a cuenta del calor obtenido de una fuente de energía, prácticamente, inagotable como el océano. Semejante motor sería equivalente a un móvil perpetuo. Por esta causa, a veces, el segundo principio de termodinámica se formula de la manera siguiente: *es imposible la creación de un móvil perpetuo de segunda especie, es decir, semejante motor de funcionamiento periódico que recibiría calor de un foco calorífico convirtiéndolo íntegramente en trabajo.*

§ 105. Ciclo de Carnot

De lo dicho en el párrafo anterior sigue que para que trabaje un motor térmico es necesaria la presencia de dos focos caloríficos. De uno de ellos, a temperatura más alta T_1 y llamado *foco caliente*, el motor recibe en el transcurso del ciclo una cantidad de calor Q_1 ; al segundo, a temperatura más baja T_2 y llamado *foco frío*, el motor cede una cantidad de calor Q_2' .

Supongamos que la capacidad calorífica de los focos es infinitamente grande. Esto significa que cuando los focos reciben o ceden una cantidad finita de calor, éste no hace variar su temperatura. Aclaremos qué ciclo reversible puede realizar el medio de trabajo (agente de transformación) del motor en tales condiciones. Para mayor brevedad, el medio de trabajo del motor será llamado simplemente cuerpo.

Está claro, que el ciclo que consideramos puede constar tanto de transformaciones durante las cuales el cuerpo intercambia calor con los focos, como de transformaciones que no se acompañan de intercambio de calor con el medio ambiente, es decir, transformaciones adiabáticas. En el párrafo anterior fue establecido que la única transformación reversible, acompañada del intercambio de calor con el foco térmico, cuya temperatura queda invariable, es la transformación isotérmica que transcurre a la temperatura del foco.

De este modo, llegamos a la conclusión de que el ciclo reversible realizado por un cuerpo que intercambia calor con los dos focos caloríficos de capacidad infinitamente grande, sólo puede constar de dos isotermas (a las temperaturas de los focos) y de dos adiabáticas. Por primera vez semejante ciclo fue considerado por el ingeniero francés Sadi Carnot y lleva el nombre de *ciclo de Carnot*. Cabe indicar, que por definición el ciclo de Carnot es reversible.

Durante la transformación adiabática $d'Q = 0$. Por esta causa, de acuerdo con la fórmula (103.20), durante dicha transformación $dS = 0$ y, por lo tanto, la entropía queda constante. Basándonos en esto, denominamos *isoentrópica* la transformación adiabática reversible. Haciendo uso de este término, es posible decir que el ciclo de Carnot consta de dos isotermas y de dos isoentrópicas. En el diagrama T, S dicho ciclo tiene el aspecto mostrado en la fig. 105.1. Señalemos que la forma del ciclo de Carnot en el diagrama T, S

no depende de las propiedades del cuerpo (o sistemas de cuerpos) para las que está representado.

En la fig. 105.2 se muestra cierta transformación que hace pasar al sistema del estado 1 al 2. De acuerdo con (103.20), la cantidad elemental de calor $d'Q$ recibida por el sistema puede ser representada en forma de $T dS$. Por lo tanto, el área de la banda sombreada en la fig. 105.2 es igual a $d'Q$, mientras que el área de la figura limitada por la curva 1—2 nos proporciona la cantidad de calor que el sistema

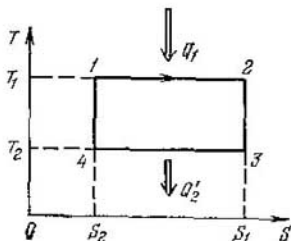


Fig. 105.1

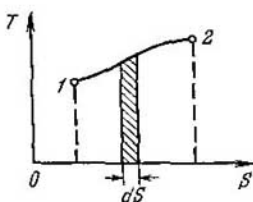


Fig. 105.2

recibe en el transcurso de la transformación. De modo análogo, el área de la figura limitada por la curva que representa la transformación en el diagrama p, V nos ofrece el trabajo que realiza el sistema durante la transformación (véase la fig. 84.3).

En correspondencia con lo dicho, el área del ciclo en la fig. 105.1 nos da la cantidad de calor que recibe el sistema en el transcurso del ciclo (ella es igual a $Q_1 - Q_2$). Por analogía, el área del ciclo en el diagrama p, V proporciona el trabajo realizado por el sistema durante el ciclo (véase la fig. 84.4).

La cantidad de calor recibida por el sistema durante una transformación reversible, tomada al azar, puede ser calculada por la fórmula

$$Q = \int_1^2 T dS \quad (105.1)$$

(comp. con (84.3)).

Hálemos el rendimiento del ciclo de Carnot. Después de acabar el ciclo, el sistema retorna al estado inicial. Así, pues, la variación completa de la entropía durante el ciclo es cero. En el sector 1—2 (véase la fig. 105.1) el sistema recibe del foco calorífico a temperatura T_1 la cantidad de calor Q_1 . En este sector el incremento de la entropía será igual a

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 d'Q = \frac{Q_1}{T_1}.$$

En el sector 3-4 el sistema cede al foco calorífico a temperatura T_2 , la cantidad de calor Q'_2 . El calor Q'_2 , extraído del cuerpo, es equivalente al calor comunicado al cuerpo $-Q'_2$. Por esto, el incremento de la entropía en el sector 3-4 será

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{d'Q}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_3^4 d'Q = \frac{-Q'_2}{T_2}.$$

En los sectores 2-3 y 4-1 la entropía es constante, de forma que el incremento total de la entropía durante el ciclo

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{34} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} = 0. \quad (105.2)$$

De (105.2) se desprende que

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (105.3)$$

La expresión (104.5) para el rendimiento de una máquina térmica puede representarse en la forma

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}. \quad (105.4)$$

Sustituyendo en esta expresión la razón Q'_2/Q_1 de acuerdo con (105.3), se obtiene

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (105.5)$$

Al deducir la fórmula (105.5) no hicimos ningunas suposiciones acerca de las propiedades del medio de trabajo y la estructura de la máquina térmica. Por lo tanto, llegamos a la afirmación de que *el rendimiento de todas las máquinas reversibles que trabajan en idénticas condiciones (es decir, a una misma temperatura de los focos caliente y frío) es igual y sólo se determina por las temperaturas de los focos caliente y frío*. Esta afirmación lleva el nombre de *teorema de Carnot*.

Estudiemos una máquina irreversible que trabaja con los mismos focos caliente y frío que una máquina reversible que trabaja según el ciclo de Carnot. Sea que al final del ciclo la máquina retorne al estado inicial, que consideramos en equilibrio. Como la entropía es función del estado, su incremento durante el ciclo será igual a cero:

$$\oint dS = 0.$$

Ya que las transformaciones, de las que consta el ciclo, son irreversibles, para cada transformación elemental tiene lugar la desigualdad $dS > \frac{d'Q}{T}$ (véase (103.21)). Por consiguiente, de la condición de la igualdad a cero del incremento total de la entropía du-

rante el ciclo, se desprende que

$$0 = \oint dS > \oint \frac{d'Q}{T},$$

de donde

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0.$$

Dividamos esta última integral en cuatro sumandos:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{T_1} \frac{d'Q}{T} + \int_{Ad1} \frac{d'Q}{T} + \int_{T_2} \frac{d'Q}{T} + \int_{Ad2} \frac{d'Q}{T} < 0.$$

El primer sumando corresponde al proceso con el que del foco a temperatura T_1 se recibe la cantidad de calor Q_1 (ésta no coincide obligatoriamente con la cantidad de calor Q_1 que una máquina térmica recibe durante el ciclo). El segundo sumando corresponde al primer sector adiabático del ciclo. El tercer sumando corresponde al proceso de transmisión al foco a temperatura T_2 la cantidad de calor Q'_2 (ésta no coincide obligatoriamente con la cantidad de calor Q'_2 que la máquina térmica cede durante el ciclo). Por fin, el cuarto sumando corresponde al segundo sector adiabático del ciclo. En los sectores adiabáticos $d'Q = 0$, por esta razón las integrales correspondientes son iguales a cero. La integral, correspondiente al sector T_1 , es igual a Q_1/T_1 (recordemos, que con una transformación irreversible en el denominador de la razón $d'Q/T$ se encuentra la temperatura del foco del que el cuerpo dado recibe el calor $d'Q$). La integral, correspondiente al sector T_2 , es igual a $-Q'_2/T_2$. De este modo, llegamos a la desigualdad

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} < 0. \quad (105.6)$$

De (105.6) obtenemos

$$\frac{Q'_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

y, por consiguiente,

$$\eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (105.7)$$

El resultado obtenido significa que el rendimiento de una máquina irreversible es siempre menor que el de una máquina reversible que trabaja en iguales condiciones.

La forma del ciclo de Carnot en el diagrama p, V depende de las propiedades de la sustancia que realiza el ciclo. Para un gas ideal el ciclo tiene el aspecto mostrado en la fig. 105.3. El rendimiento del ciclo de Carnot para un gas ideal puede ser calculado sin hallar el incremento de la entropía.

Durante una transformación isotérmica la energía interna de un gas ideal queda constante. Por esto, la cantidad de calor Q_1 , recibido por el gas, es igual al trabajo A_{12} que realiza el gas al pasar del estado 1 al 2 (fig. 105.3). De acuerdo con (90.8), este trabajo será igual a

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (105.8)$$

donde m es la masa del gas ideal en la máquina. La cantidad de calor Q'_2 que se cede al foco frío, es igual al trabajo A'_{34} consumido para comprimir el gas al hacerlo pasar del estado 3 al estado 4. Este trabajo es igual a

$$Q'_2 = A'_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (105.9)$$

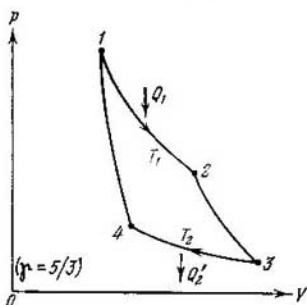


Fig. 105.3

Con el fin de que el ciclo sea cerrado, los estados 1 y 4 deben yacer en una misma adiabática. De aquí se desprende, que

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (105.10)$$

(véase la ecuación de la adiabática (88.4)). Como los estados 2 y 3 yacen en una misma adiabática, análogamente se cumple la condición

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (105.11)$$

Dividiendo (105.11) por (105.10), llegamos a la condición para que el ciclo sea cerrado:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (105.12)$$

Ahora, pongamos (105.8) y (105.9) en la expresión (104.5) para el rendimiento:

$$\eta = \frac{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Por fin, teniendo en cuenta la condición (105.12), llegamos a la expresión

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

que coincide con (105.5).

§ 106. Escala termodinámica de temperaturas

El teorema acerca de la independencia del rendimiento de las máquinas reversibles de las propiedades del medio de trabajo, que hemos demostrado en el párrafo anterior, nos permite establecer una escala de temperaturas que no depende de la elección del cuerpo termométrico. De acuerdo con el mencionado teorema

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1},$$

por lo tanto, también la razón Q_2'/Q_1 para el ciclo de Carnot sólo depende de las temperaturas de los focos caliente y frío. Designando las magnitudes de dichas temperaturas por ϑ_1 y ϑ_2 en una escala que por ahora no conocemos, podemos escribir que

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad (106.1)$$

donde $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ es una función universal (es decir, igual para todos los ciclos de Carnot) de los focos caliente y frío. La correlación (106.1) da la posibilidad de determinar la temperatura de los cuerpos con ayuda de las cantidades de calor que reciben y ceden durante los ciclos de Carnot.

Demostremos que la función (106.1) posee la siguiente propiedad:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\theta(\vartheta_2)}{\theta(\vartheta_1)}, \quad (106.2)$$

donde $\theta(\vartheta)$ es de nuevo una función universal de la temperatura. Estudiemos dos máquinas reversibles M_1 y M_2 (fig. 106.1), en las que el foco frío de una de ellas es, simultáneamente, el foco caliente de la otra. Supongamos que la segunda máquina extrae del foco a temperatura ϑ_1 la misma cantidad de calor que le cede la primera máquina.

Para la máquina M_1 $Q_1 = Q_I$, $Q_2' = Q_{II}$. Por lo tanto, para esta máquina la correlación (106.1) tiene el aspecto

$$\frac{Q_{II}}{Q_I} = f(\vartheta_3, \vartheta_1). \quad (106.3)$$

Para la máquina M_2 $Q_1 = Q_{II}$, $Q_2' = Q_{III}$. Por esto, en correspondencia con (106.1)

$$\frac{Q_{III}}{Q_{II}} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \quad (106.4)$$

Considerando las máquinas M_1 y M_2 , así como el foco a temperatura ϑ_1 , como una máquina reversible única que recibe el calor Q_I de un foco caliente a temperatura ϑ_3 y que cede el calor Q_{III} a un foco

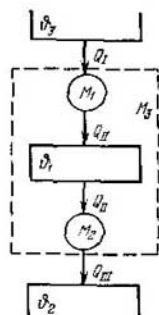


Fig. 106.1

frío a temperatura ϑ_2 , podemos escribir:

$$\frac{Q_{III}}{Q_I} = f(\vartheta_3, \vartheta_2). \quad (106.5)$$

Dividiendo (106.5) por (106.3), hallamos que

$$\frac{Q_{III}}{Q_{II}} = \frac{f(\vartheta_3, \vartheta_2)}{f(\vartheta_3, \vartheta_1)}.$$

La comparación de esta expresión con (106.4) nos lleva a la correlación

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_3, \vartheta_2)}{f(\vartheta_3, \vartheta_1)}. \quad (106.6)$$

Esta igualdad liga las temperaturas ϑ_1 y ϑ_2 de dos cuerpos, con la particularidad de que en ella figura, además, la temperatura ϑ_3 de un tercer cuerpo. Poniéndonos de acuerdo de una vez para siempre acerca de la elección de dicho cuerpo, es decir, haciendo ϑ_3 invariable, reducimos la función $f(\vartheta_3, \vartheta)$, que se encuentra en el numerador y denominador de la fórmula (106.6), a la función de una variable ϑ . Designando esta función por $\theta(\vartheta)$, llegamos a la fórmula (106.2).

La función $\theta(\vartheta)$ sólo depende de la temperatura. Por esta razón, sus valores pueden ser utilizados para caracterizar la temperatura del correspondiente cuerpo, es decir, se puede suponer que la temperatura del cuerpo es igual a θ , donde $\theta = \theta(\vartheta)$. Entonces, la expresión (106.1) toma la siguiente forma:

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}. \quad (106.7)$$

La correlación (106.7) es la base de la llamada *escala termodinámica de temperaturas*. Su ventaja consiste en que ella no depende de la elección del cuerpo (del medio de trabajo en el ciclo de Carnot) que se utiliza para medir la temperatura.

En correspondencia con (106.7), para la comparación de las temperaturas de dos cuerpos, hay que realizar el ciclo de Carnot, empleando dichos cuerpos como foco caliente y foco frío. La razón entre la cantidad de calor cedido al cuerpo «foco frío» y la cantidad extraída del cuerpo «foco caliente», nos proporcionará la razón entre las temperaturas de los cuerpos que consideramos. Para la determinación unívoca del valor de θ tenemos que acordar qué unidad de temperatura vamos a elegir, es decir, el grado. Por grado absoluto se toma una centésima de la diferencia entre las temperaturas del agua en ebullición a la presión atmosférica y del hielo en fusión. De este modo, un grado de la escala termodinámica absoluta es igual a un grado de la escala del gas ideal.

Es fácil establecer que la escala termodinámica de temperaturas coincide con la escala del gas ideal. En efecto, de acuerdo con (105.3)

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (106.8)$$

Comparando (106.7) con (106.8) hallamos que

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Por consiguiente, θ es proporcional a T y, como el grado en las dos escalas es igual, $\theta = T$.

§ 107. Ejemplos de cálculo de la entropía

La entropía es función del estado. Por esta causa, ella debe depender de los parámetros que determinan el estado del sistema. Por ejemplo, puede ser presentada como función de p y T o bien como de V y T , etc. Supongamos que cierto cuerpo se calienta a presión constante p desde el cero absoluto hasta la temperatura T , con ello, el proceso de calentamiento transcurre de modo reversible. En tal caso, de acuerdo con (103.20) y (87.2) la entropía del cuerpo a la presión p y la temperatura T será determinada con la expresión

$$S(p, T) = \int_0^T \frac{C_p(T) dT}{T}, \quad (107.1)$$

donde $C_p(T)$ es la capacidad calorífica del cuerpo a presión constante, que es función de la temperatura. Por analogía, la entropía como función del volumen V y de la temperatura T puede ser representada en la forma

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V(T) dT}{T}, \quad (107.2)$$

donde C_V es la capacidad calorífica del cuerpo con volumen constante.

De las fórmulas (107.1) y (107.2) se deduce que las capacidades caloríficas C_p y C_V (así como también las capacidades caloríficas durante cualquiera otra transformación) se hacen nulas con el cero absoluto. En efecto, si la capacidad calorífica no tendiera a cero, la función subintegral para $T \rightarrow 0$ crecería infinitamente, por lo que la integral sería divergente (es decir, se reduciría al infinito).

1. *Entropía de un gas ideal.* En el § 103 hallamos la expresión para la entropía de un gas ideal monoatómico (es decir, de un gas para el cual $C_V = \frac{3}{2}R$). Ahora, haciendo uso de la correlación (103.20), obtendremos la expresión de la entropía para un gas ideal

con número arbitrario de moléculas. Ya que la entropía es aditiva, es suficiente hallar su valor para un mol de gas S_m . La entropía de una cantidad de gas tomada al azar será $S = (m/M) S_m$.

Caracterizaremos el estado de la sustancia con los parámetros V y T , pero la transformación que transcurre no será considerada isócara. De acuerdo con el teorema de Nernst y la fórmula (103.20)

$$S_m(V, T) = \int_0^{(V, T)} \frac{d'Q}{T}, \quad (107.3)$$

donde con el símbolo (V, T) se designa el estado del gas (consideramos V de un mol). La integración es realizada por una transformación reversible arbitraria que hace pasar el cuerpo del estado a cero absoluto al estado, caracterizado por el volumen V y la temperatura T .

Tomemos el volumen V_0 y la temperatura T_0 con los que sabemos de antemano que la sustancia es un gas ideal y dividamos en dos la integral en la fórmula (107.3):

$$S_m(V, T) = \int_0^{(V_0, T_0)} \frac{d'Q}{T} + \int_{(V_0, T_0)}^{(V, T)} \frac{d'Q}{T}. \quad (107.4)$$

La primera integral es cierto número que vamos a designar con $S(V_0, T_0)$. La segunda, es una función de V y T . Con el fin de hallar esa función presentemos $d'Q$ en la forma $d'Q = C_V dT + p dV$ (en el intervalo de integración la sustancia se comporta como un gas ideal). Después de dividir $d'Q$ por T y sustituyendo, de acuerdo con la ecuación de estado, p/T por R/V , tendremos:

$$\int_{(V_0, T_0)}^{(V, T)} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_0}^V \frac{R dV}{V} = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}.$$

De este modo, la fórmula (107.4) toma el aspecto

$$S_m(V, T) = S(V_0, T_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (107.5)$$

Transformemos esta fórmula del modo siguiente¹⁾:

$$S_m = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (107.6)$$

donde S_0 es una constante igual a $S(V_0, T_0) - \ln T_0 - \ln V_0$.

Cabe señalar que en las correlaciones con que se tropieza en la práctica, entran, por regla, o las derivadas de la entropía por los

¹⁾ No debemos asombrarnos de que bajo el signo del logaritmo se halle una magnitud numérica. En las expresiones que contienen $\ln f$ siempre habrá un sumando que contenga $\ln f_0$ (f_0 es una constante) con tal signo que $\ln f$ y $\ln f_0$ pueden ser reunidas en un sumando del tipo $\ln (f/f_0)$.

parámetros de estado, o bien la variación de la entropía. En estos casos, la determinación del valor de la constante aditiva en la expresión para la entropía resulta ser innecesaria.

La fórmula (107.6) nos proporciona la expresión de la entropía de un mol de gas ideal en las variables V y T . Con ayuda de la ecuación de estado se puede pasar a las expresiones de la entropía en otras variables. Poniendo en (107.6) $V = RT/p$, obtenemos la fórmula

$$S_m = C_V \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S_0.$$

Teniendo en cuenta que para un gas ideal $C_V + R$ es igual a C_p , podemos escribir:

$$S_m = C_p \ln T - R \ln p + S'_0, \quad (107.7)$$

donde $S'_0 = S_0 + R \ln R$.

Por fin, sustituyendo en (107.6) T por pV/R , llegamos a la fórmula

$$S_m = C_V \ln p + C_p \ln V + S''_0, \quad (107.8)$$

donde $S''_0 = S_0 - C_V \ln R$.

2. *Entropía del agua.* Las variaciones de la capacidad calorífica del agua en el intervalo desde 0 hasta 100 °C no sobrepasa el 1%. Por esta razón, en el intervalo indicado de temperaturas el calor específico del agua puede considerarse que es constante e igual a $c = 4,2$ kJ/(kg·K). En correspondencia, designando con s (273) la entropía específica del agua líquida a 0 °C, mientras que con $s(T)$, la entropía específica del agua a la temperatura T ($273 < T < 373$), es posible escribir que

$$s(T) - s(273) = \int_{273}^T \frac{c dT}{T} = c \ln \frac{T}{273},$$

de donde

$$s(T) = c \ln T + \{s(273) - c \ln 273\} = c \ln T + \text{const.} \quad (107.9)$$

3. *Variación de la entropía durante la fusión.* Si la presión no varía, la fusión transcurre a temperatura constante. Correspondientemente, el incremento de la entropía específica es igual a

$$\Delta s = \int_{\text{sól}}^{\text{liq}} \frac{d'Q}{T_{\text{fus}}} = \frac{1}{T_{\text{fus}}} \int_{\text{sól}}^{\text{liq}} d'Q = \frac{q_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}, \quad (107.10)$$

donde q_{fus} es el calor específico de fusión. Al solidificarse la sustancia la entropía específica disminuye en esa misma magnitud.

La fórmula para el incremento de la entropía específica durante la evaporación se diferencia de (107.10) sólo porque en lugar del calor y la temperatura de fusión, en ella entran el calor de evaporación y la temperatura de ebullición.

§ 108. Ciertas aplicaciones de la entropía

Tomemos en calidad de parámetros independientes, que caracterizan el estado de cierta sustancia, el volumen V y la temperatura T . Entonces la energía interna de la sustancia será función de estos parámetros: $U = U(V, T)$. En tal caso, la expresión del primer principio de termodinámica tiene la forma¹⁾

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV. \quad (108.1)$$

En termodinámica se ha aceptado equipar las funciones derivadas parciales respecto de los parámetros de estado con un índice que indica cuál de los parámetros será constante durante la derivación. Esto es preciso porque, por ejemplo, se puede considerar la derivada parcial U por T con la condición de que $p = \text{const.}$ Esta derivada se designa con el símbolo $(\partial U/\partial T)_p$ y, hablando en general, tiene otro valor que $(\partial U/\partial T)_V$.

Dividiendo la expresión (108.1) por T , obtendremos el incremento de la entropía:

$$dS = \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right\} dT + \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \right\} dV. \quad (108.2)$$

Examinando la entropía como una función de los parámetros V y T , es posible representar el incremento de la entropía en la forma

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

La comparación con (108.2) nos da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]. \quad (108.3)$$

Las derivadas parciales mixtas de cierta función $f(x, y)$ satisfacen la condición

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

De acuerdo con esto

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

¹⁾ La diferencial completa de $f(x, y)$ de las variables x e y se determina con la expresión

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy.$$

Esta expresión proporciona el incremento de la función $f(x, y)$ en el caso cuando las variables x e y reciben los incrementos dx y dy (véase la fórmula (22.8)).

Poniendo en esta igualdad la expresión (108.3) llegamos a la correlación

$$\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\}.$$

Después de la derivación, hallamos

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right].$$

Tomando en consideración que $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$, llegamos a la fórmula

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (108.4)$$

Esta fórmula caracteriza la independencia de la energía interna del volumen. Apliquémosla para hallar la energía interna de un gas ideal y de un gas de Van der Waals.

Para un gas ideal $p = RT/V$. Por lo tanto, $(\partial p/\partial T)_V = R/V$. La sustitución de este valor en (108.4) nos da

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{R}{V} - p = 0.$$

El resultado obtenido quiere decir que la energía interior de un gas ideal no depende del volumen. En el § 87 llegamos a la misma conclusión, partiendo de la suposición de que entre las moléculas no había interacción.

De la ecuación de estado de un gas de Van der Waals (véase (91.2)) se desprende que

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (108.5)$$

De aquí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Poniendo esta expresión en la fórmula (108.4), obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}$$

(véase (108.5)). Integrando por V , hallamos que

$$U = -\frac{a}{V} + f(T).$$

El tipo de la función $f(T)$ puede ser establecido haciendo uso de que con $V \rightarrow \infty$ la expresión para la energía interna de un gas de Van der Waals se puede convertir en la expresión para la energía interna de un gas ideal $U = C_V T$. Como resultado, llegamos a la expresión $U = C_V T - a/V$, que fue obtenida en el § 91, partiendo de otros razonamientos (véase la fórmula (91.6)).

§ 109. Potenciales termodinámicos

En termodinámica todos los cálculos se basan en la aplicación de las funciones de estado denominadas *potenciales termodinámicos*. A cada conjunto de parámetros independientes corresponde su potencial termodinámico. Las variaciones de los potenciales, que se producen durante cualquier transformación, determinan o el trabajo que realiza el sistema, o bien el calor que recibe éste.

Al estudiar los potenciales termodinámicos haremos uso de la correlación (103.22), representándola en la forma

$$T dS \geq d'Q. \quad (109.1)$$

El signo de igualdad se refiere a las transformaciones reversibles, el de desigualdad, a las irreversibles.

Los potenciales termodinámicos son funciones de estado. Por esta causa, el incremento de cualquiera de los potenciales es igual a la diferencia total de la función con la que se expresa. La diferencial total de la función $f(x, y)$ de las variables x y y se define con la expresión

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy.$$

Por esto, si durante las transformaciones obtenemos para el incremento de cierta función f una expresión del tipo

$$df = X(\xi, \eta) d\xi + Y(\xi, \eta) d\eta, \quad (109.2)$$

podemos afirmar que dicha magnitud es función de los parámetros ξ y η , con la singularidad de que $X(\xi, \eta)$ e $Y(\xi, \eta)$ son derivadas parciales de la función $f(\xi, \eta)$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_\eta = X(\xi, \eta), \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_\xi = Y(\xi, \eta). \quad (109.3)$$

Energía interna. Uno de los potenciales termodinámicos es bien conocido por nosotros. Se trata de la energía interna del sistema. La expresión del primer principio para una transformación reversible puede representarse en la forma

$$dU = T dS - p dV. \quad (109.4)$$

La comparación con (109.2) muestra que en calidad de las llamadas variables naturales para el potencial U , actúan las variables S y V . De (109.3) se deduce que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (109.5)$$

De la correlación $d'Q = dU + d'A$ sigue que cuando un cuerpo no intercambia calor con el medio ambiente, el trabajo que realiza

es igual a

$$d'A = -dU$$

o en forma integral:

$$A = U_1 - U_2 \text{ (no hay intercambio de calor).} \quad (109.6)$$

Así, pues, al no haber intercambio de calor con el medio ambiente, el trabajo es igual al decrecimiento de la energía interna del cuerpo.

Con volumen constante

$$d'Q = dU. \quad (109.7)$$

Por lo tanto, la capacidad calorífica a volumen constante, es igual a

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (109.8)$$

Energía libre. De acuerdo con (109.4) el trabajo que realiza un cuerpo durante una transformación isotérmica reversible, puede ser presentado en la forma

$$d'A = -dU + T dS = -d(U - TS). \quad (109.9)$$

La función de estado

$$F = U - TS \quad (109.10)$$

recibe el nombre de *energía libre* del cuerpo.

En correspondencia con las fórmulas (109.9) y (109.10) con una transformación isotérmica reversible, el trabajo es igual al decrecimiento de la energía libre del cuerpo:

$$d'A = -dF \quad (109.11)$$

o bien

$$A = F_1 - F_2 \text{ (} T = \text{const, reversible).} \quad (109.12)$$

La comparación con la fórmula (109.6) muestra que durante las transformaciones isotérmicas, la energía libre desempeña el mismo papel que la energía interior en las transformaciones adiabáticas.

Señalemos, que la fórmula (109.6) es válida tanto para las transformaciones reversibles, como para las irreversibles. En lo que se refiere a la fórmula (109.12), ésta sólo es justa para las transformaciones reversibles. Durante las transformaciones irreversibles $d'Q < T dS$ (véase (109.1)). Poniendo esta desigualdad en la correlación $d'A = d'Q - dU$, es fácil obtener que con las transformaciones isotérmicas irreversibles

$$A < F_1 - F_2 \text{ (} T = \text{const, irreversible).} \quad (109.13)$$

Así, pues, el decrecimiento de la energía libre determina el límite superior de la cantidad de trabajo que puede realizar el sistema durante la transformación isotérmica.

Tomemos la diferencial de la función (109.10). Tomando en consideración (109.4), obtenemos

$$dF = T dS - p dV - T dS - S dT = -S dT - p dV. \quad (109.14)$$

De la comparación con (109.2) llegamos a la conclusión de que las variables naturales para la energía libre son T y V . De acuerdo con (109.3)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (109.15)$$

Sustituyamos en (109.1) $d'Q$ por $dU + p dV$ y dividamos la correlación obtenida por dt (t es el tiempo). Como resultado obtenemos, que

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt}. \quad (109.16)$$

Si la temperatura y el volumen quedan constantes, la correlación (109.16) puede tomar la forma

$$\frac{d(U-TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} \leq 0 \quad (T = \text{const}, V = \text{const}). \quad (109.17)$$

De esta fórmula se desprende que una transformación irreversible, que transcurre a temperatura y volumen constantes, es acompañada de la disminución de la energía libre del cuerpo. Al alcanzar el equilibrio, F deja de variar con el tiempo. Así, pues, a T y V invariables, es de equilibrio aquel estado, para el que la energía libre es la mínima.

Entalpía. Si la transformación transcurre a presión constante, la cantidad de calor que recibe el cuerpo puede ser representada del modo siguiente:

$$d'Q = dU + p dV = d(U + pV). \quad (109.18)$$

La función de estado

$$H = U + pV \quad (109.19)$$

recibe el nombre de *entalpía* o *función térmica* (calor total o contenido calorífico de un sistema).

De (109.18) y (109.19) se deduce que la cantidad de calor, recibido por el cuerpo durante una transformación isobárica, es igual a

$$d'Q = dH \quad (109.20)$$

o en forma integral

$$Q = H_2 - H_1. \quad (109.21)$$

Por lo tanto, cuando la presión es constante, la cantidad de calor recibido por el cuerpo es igual al incremento de la entalpía.

La derivación de la expresión (109.19), tomando en consideración (109.4), proporciona

$$dH = T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp. \quad (109.22)$$

De aquí concluimos que la entalpía es un potencial termodinámico en las variables S y p . Sus derivadas parciales son iguales a

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (109.23)$$

En correspondencia con (109.20), la capacidad calorífica a presión constante

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \quad (109.24)$$

Comparando las fórmulas (109.20) y (109.24) con las fórmulas (109.7) y (109.8), llegamos a la conclusión de que a presión constante la entalpía tiene propiedades análogas a las de la energía interna a volumen constante.

Potencial termodinámico de Gibbs. Así se denomina una función de estado que se determina del modo siguiente:

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (109.25)$$

Su diferencial total es igual a (véase (109.22))

$$dG = T dS + V dp - T dS - S dT = V dp - S dT. \quad (109.26)$$

Por consiguiente, las variables naturales para la función G son p y T . Las derivadas parciales de esta función

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (109.27)$$

Tabla 109.1

Denominación y designación del potencial termodinámico	Propiedades
Energía interna $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$ con la transformación adiabática, $U_2 - U_1 = Q$ con $V = \text{const}$
Energía libre $F = F(T, V)$	$F_1 - F_2 = A$ con la transformación isotérmica reversible $F = \text{mín}$ para el estado de equilibrio a $T = \text{const}$ y $V = \text{const}$
Entalpía $H = H(S, p)$	$H_2 - H_1 = Q$ a $p = \text{const}$
Potencial termodinámico de Gibbs $G = G(T, p)$	$G = \text{mín}$ para un estado de equilibrio a $T = \text{const}$, y $p = \text{const}$

Si la temperatura y la presión son constantes, la correlación (109.16) puede ser escrita en la forma:

$$\frac{d(U + pV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (T = \text{const}, p = \text{const}). \quad (109.28)$$

De aquí se deduce que una transformación que transcurre a temperatura y presión constantes, se acompaña del potencial termodinámico de Gibbs. Al alcanzar el equilibrio G deja de variar con el tiempo. De esta manera, manteniendo constantes T y p , es de equilibrio aquel estado para el que dicho potencial es el mínimo (comp. con (109.17)).

En la tabla 109.1 se dan las principales propiedades de los potenciales termodinámicos.

ESTADO CRISTALINO

§ 110. Rasgos distintivos del estado cristalino

La mayoría aplastante de los cuerpos sólidos, con que se tropieza en la naturaleza, tienen estructura cristalina. Por ejemplo, casi todos los minerales y todos los metales en estado sólido son cristales.

El rasgo característico del estado cristalino, que lo distingue de los estados líquido y gaseoso, es la *anisotropía*, es decir, la dependencia de una serie de propiedades físicas (mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas) de la dirección.

Se llaman *isótropos* aquellos cuerpos cuyas propiedades son iguales por todas las direcciones. Además de los gases, son isótropos todos los líquidos, salvo ciertas exclusiones, así como los sólidos amorfos. Estos últimos son líquidos sobreenfriados (véase el § 125).

La causa de la anisotropía de los cristales es la disposición regular de las partículas (átomos y moléculas) de las que está formado el cuerpo. La disposición regular de las partículas se manifiesta en el tallado exterior regular de los cristales. Los cristales están limitados por caras planas que se cruzan bajo ciertos ángulos, determinados para la especie dada de cristales. La fragmentación de los cristales transcurre con mayor facilidad por determinados planos que reciben el nombre de planos cruceros.

La regularidad de la forma geométrica y la anisotropía de los cristales no se manifiestan a causa de que los cuerpos cristalinos con los que tropezamos son, por regla, *policristales*, es decir, en forma de conglomerados de pequeños cristales, orientados de modo irregular, que entre sí se han adherido. En los policristales la anisotropía sólo se observa en los límites de un cristal aislado, mientras que en el cuerpo en su total no se observa la anisotropía a consecuencia de la orientación irregular de los cristales. Creando condiciones especiales de cristalización de un fundido o solución pueden ser creados grandes cristales, llamados *monocristales* de toda sustancia. Los monocristales de ciertos minerales se encuentran en la naturaleza en estado natural.

La regularidad de disposición de los átomos del cristal consiste en que éstos (o las moléculas) se sitúan en los nudos de una red espacial geoméricamente regular. Todo el cristal puede ser obtenido mediante la múltiple repetición en tres diferentes direcciones de un mismo elemento estructural que recibe el nombre de *célula cristalina elemental* (fig. 110.1, a). Las longitudes de las aristas *a*, *b* y *c* de la red cristalina denominanse *periodos de identidad* del cristal.

La célula cristalina es un paralelepípedo construido sobre tres vectores a , b , c , cuyos módulos son iguales a los períodos de identidad. Además de las aristas a , b , c , el paralelepípedo se caracteriza también por los ángulos α , β y γ entre las aristas (fig. 110.1, b). Las magnitudes a , b , c y α , β , γ determinan unívocamente la célula elemental y se llaman parámetros de ésta.

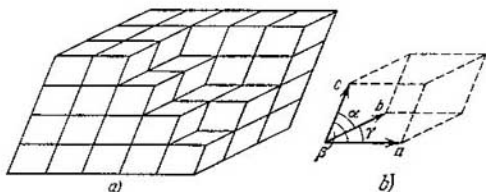


Fig. 110.1

La célula elemental puede ser elegida con distintos procedimientos. Esto se muestra en la fig. 110.2, en el ejemplo de una estructura plana. El revestimiento de una pared mediante baldosines triangulares oscuros y claros, puede ser realizado por la múltiple repetición en dos direcciones de diversas células (véanse, por ejemplo, las células 1, 2 y 3; con flechas se indican las direcciones por las que las células se repiten). Las células 1 y 2 se distinguen por contener la cantidad mínima de elementos estructurales (un baldosín claro y uno oscuro). La célula cristalina que contiene la menor cantidad de átomos, que caracterizan la composición química de la sustancia cristalina (por ejemplo, un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno para el cristal de hielo), recibe el nombre de *célula primitiva*. No obstante, en lugar de la primitiva se elige la célula elemental con mayor número de átomos pero que posee la misma simetría que el cristal entero. Así, la estructura plana mostrada en la fig. 110.2, al girar a 120° alrededor de cualquier eje perpendicular a ella y que pasa por los vértices de los baldosines, coincide consigo misma. Esta

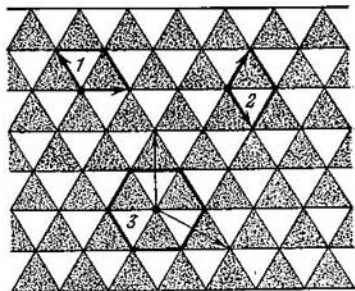


Fig. 110.2

al girar a 120° alrededor de cualquier eje perpendicular a ella y que pasa por los vértices de los baldosines, coincide consigo misma. Esta

misma propiedad es también propia de la célula 3. Las células 1 y 2 tienen menor grado de simetría: coinciden consigo mismas sólo al girar a 360° .

§ 111. Clasificación de los cristales

La red cristalina puede tener diversos tipos de simetría. Entendemos por simetría de una red cristalina, la propiedad de ésta de coincidir consigo misma durante ciertos desplazamientos espaciales.

Ante todo, toda red tiene simetría de traslación, es decir, coincide consigo misma durante los desplazamientos (traslaciones) a la magnitud del período de identidad¹⁾. Entre otros tipos de simetría seña-

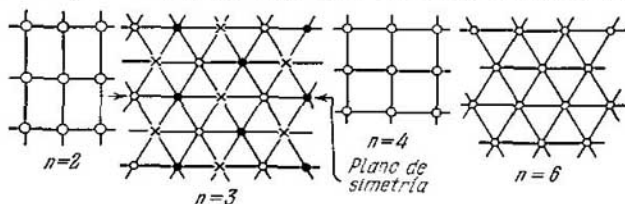


Fig. 111.1

lemos la simetría respecto de los giros alrededor de ciertos ejes así como en lo que atañe a la reflexión especular con relación a ciertos planos.

Si la red coincide consigo misma al girar a un ángulo $2\pi/n$ alrededor de cierto eje (por consiguiente, al dar una vuelta completa alrededor del eje la red coincide consigo misma n veces), este eje denominase *eje de simetría* de n -ésimo orden. Es posible mostrar que, además del eje trivial de primer orden, son sólo posibles ejes de simetría de 2° , 3° , 4° y 6° órdenes. En la fig. 111.1 se muestran esquemáticamente ejemplos de estructuras que poseen semejantes ejes de simetría (con círculos blancos, negros y con crucecitas se designan los átomos de diversas especies).

Reciben el nombre de *planos de simetría* aquellos, en los que con la reflexión especular la red coincide consigo misma. Ejemplos de planos de simetría se muestran en la fig. 111.1.

Diversos tipos de simetría denominanse *elementos de simetría* de una red cristalina. Además de los ejes y planos de simetría, son posibles otros elementos de simetría que aquí no vamos a considerar.

Por regla, la red cristalina posee simultáneamente varios tipos de simetría. Sin embargo, no toda combinación de los elementos de

¹⁾ Al considerar la simetría de la red hay que abstraerse de las dimensiones finitas del cristal, suponiendo que la red es infinita.

simetría resulta ser posible. Como mostró el eminente científico ruso, E. S. Fiódorov, son posibles 230 combinaciones de los elementos de simetría, llamados *grupos espaciales*. Por los rasgos de simetría estos grupos se dividen en 32 *clases*. Por fin, según la forma de la célula elemental todos los cristales se dividen en siete *sistemas cristalográficos*, cada uno de los cuales contiene varias clases de simetría.

En orden de simetría creciente, los sistemas cristalográficos se disponen del modo siguiente.

1. *Sistema triclinico* (anórdico). Para él es característico que $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. La célula elemental tiene la forma de un paralelepípedo oblicuángulo.

2. *Sistema monoclinico*. Dos ángulos son rectos, el tercero (que, por regla, es el ángulo β) se distingue del recto. Por lo tanto, $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$. La célula elemental tiene la forma de un prisma recto, cuya base es un paralelogramo (es decir, la forma de un paralelepípedo recto).

3. *Sistema rómbico*. Todos los ángulos son rectos, todas las aristas, diferentes: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La célula elemental tiene la forma de un paralelepípedo rectángulo.

4. *Sistema tetragonal*. Todos los ángulos son rectos, dos aristas, iguales: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La célula elemental tiene la forma de un prisma recto de base cuadrada.

5. *Sistema romboédrico* (o bien *trigonal*). Todas las aristas son iguales, los ángulos también son iguales y distintos del ángulo recto: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. La célula elemental tiene la forma de un cubo, deformado por su diagonal por la compresión o la tracción.

6. *Sistema hexagonal*. Las aristas y los ángulos entre ellas satisfacen las condiciones: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. Si ponemos juntas las células elementales de la forma que se muestra en la fig. 111.2, se obtiene un prisma hexagonal regular.

7. *Sistema cúbico*. Todas las aristas son iguales, todos los ángulos, rectos: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La célula elemental tiene la forma de un cubo.

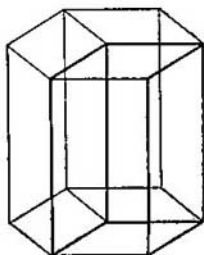


Fig. 111.2

§ 112. Tipos físicos de las redes cristalinas

En dependencia de la naturaleza de las partículas situadas en los nudos de la red cristalina y del carácter de las fuerzas de interacción entre las partículas, se distinguen cuatro tipos de redes crista-

linas y, correspondientemente, cuatro tipos de cristales: iónicos, atómicos u homoepolares, metálicos y moleculares.

1. *Cristales iónicos.* En los nudos de la red cristalina se disponen iones de diferentes signos. Las fuerzas de interacción entre ellos son, fundamentalmente, electrostáticas (coulombianas). El enlace condicionado por las fuerzas electrostáticas de atracción entre los iones cargados de diferente signo, recibe el nombre de *heteropolar* (o bien *iónico*).

El ejemplo típico de una red iónica puede ser de la sal gema (NaCl) representada en la fig. 112.1. Dicha red pertenece al sistema cúbico. Con círculos blancos se representan los iones de sodio de carga positiva, con los negros, los iones negativos de cloro. Como vemos en la figura, los vecinos más próximos del ion del signo dado serán los iones de signo opuesto. En estado gaseoso, NaCl consta de moléculas en las que se unen a pares los iones de sodio y cloro. La agrupación del ion de Na y el de Cl, que forma la molécula, pierde en el cristal su existencia por separado. El cristal iónico no consta de moléculas, sino que de iones. En su totalidad, el cristal puede ser considerado como una gigantesca molécula.

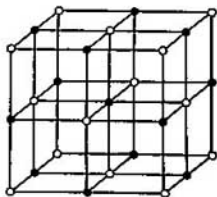


Fig. 112.1

2. *Cristales atómicos.* En los nudos de la red cristalina están situados átomos neutros. El enlace que reúne los átomos neutros en el cristal (así como en la molécula), recibe el nombre de *homoeopolar* (o *covalente*). Con el enlace homoeopolar las fuerzas de interacción también tienen carácter eléctrico (pero no coulombiano). La naturaleza de estas fuerzas sólo puede ser explicada basándose en la mecánica cuántica.

El enlace homoeopolar se efectúa por pares electrónicos. Esto quiere decir que en el aseguramiento del enlace entre dos átomos toma parte un electrón de cada átomo. Por esta causa, el enlace homoeopolar tiene carácter dirigido. Durante este enlace, cada ion actúa sobre todos los iones que están suficientemente cerca de él. Con el enlace homoeopolar el influjo va dirigido hacia aquel átomo con el que el átomo dado tiene el par electrónico conjunto. El enlace homoeopolar sólo puede ser realizado con los electrones de valencia, es decir, con aquellos que están ligados con el átomo en menor grado. Como cada electrón sólo puede asegurar el enlace con un átomo, el número de enlaces, en los que es posible que tome parte el átomo dado (número de vecinos con los que él puede tener enlace), es igual a su valencia.

El diamante y el grafito son ejemplos típicos de cristales atómicos. Por su naturaleza química estas dos sustancias son idénticas

(su estructura está formada por átomos de carbono), pero se diferencian por su estructura cristalina. En la fig. 112.2, *a* se muestra la del diamante, en la fig. 112.2, *b*, la del grafito. En este ejemplo podemos apreciar con claridad la influencia de la estructura cristalina sobre las propiedades de la sustancia.

Los típicos semiconductores, es decir, germanio (Ge) y silicio (Si) también tienen una red como la del diamante (red tipo diamante). Para esta red es característico que cada átomo esté rodeado

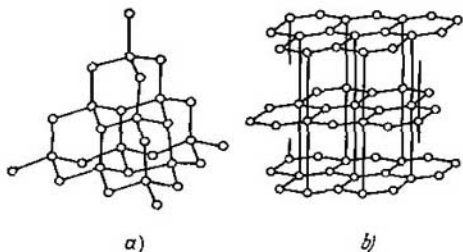


Fig. 112.2

de cuatro vecinos equidistantes de él, situados en los vértices de un tetraedro regular. Cada uno de los cuatro electrones de valencia entra en uno de los pares electrónicos, que liga el átomo dado con uno de sus vecinos.

3. *Cristales metálicos*. En todos los nudos de la red cristalina se encuentran los iones positivos del metal. Como las moléculas de un gas, entre ellos se mueven en desorden los electrones, que se separaron de los átomos al formarse los iones. Dichos electrones juegan el papel de «cemento» que retiene a los iones positivos juntos; en caso contrario la red se destruiría por efecto de las fuerzas de repulsión entre los iones. Al mismo tiempo, los electrones son retenidos por los iones en los márgenes de la red cristalina y no la pueden abandonar.

La mayoría de los metales tienen redes de uno de los tres siguientes tipos: cúbica centrada por el volumen (fig. 112.3, *a*), cúbica de caras centradas (fig. 112.3, *b*) y la llamada hexagonal compacta (fig. 112.3, *c*). Esta última es una red hexagonal con la razón c/a igual a $\sqrt{8/3}$. Las redes cúbica de cara centrada y hexagonal compacta corresponden al empaquetamiento más compacto de bolas iguales.

4. *Cristales moleculares*. En los nudos de la red cristalina están situadas las moléculas orientadas de modo determinado. En el cristal, las fuerzas de enlace entre las moléculas tienen la misma

naturaleza que las de atracción entre las moléculas que conducen a las divergencias de los gases de las ideales. Por esta causa, dichas fuerzas reciben el nombre de *fuerzas de Van der Waals*. Las redes mole-

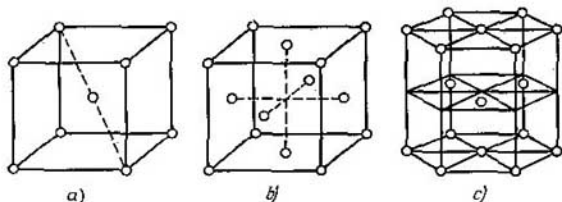


Fig. 112.3

culares forman, por ejemplo, las siguientes sustancias: H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O . Es decir, el hielo corriente, así como el hielo seco (anhídrido carbónico sólido) son cristales moleculares.

§ 113. Defectos en los cristales

Las desviaciones locales con respecto a la estructura cristalina regular reciben el nombre de defectos de los cristales. Semejante desviación puede consistir en la falta de un átomo en el nudo de la red (hueco o laguna), en la sustitución de un átomo de la sustancia dada (su átomo) por un átomo extraño (átomo de la impureza), en la penetración de un átomo excesivo (suyo o extraño) en el espacio intersticial. Semejantes defectos denominanse *puntuales* y provocan la alteración de la regularidad de la red que se propaga a una distancia de un orden de varios períodos.

Además de los puntuales existen defectos concentrados cerca de ciertas líneas. Se denominan *defectos lineales* o *dislocaciones*. Los defectos de semejante tipo alteran la secuencia correcta de los planos cristalinos. Los más sencillos tipos de dislocaciones son llamados *límite* o *simple* y *en hélice*.

La dislocación límite está condicionada por un semiplano cristallino excesivo introducido entre dos capas vecinas de átomos (fig. 113.1). El extremo de dicho semiplano forma la dislocación del tipo dado. La línea de dislocación es una recta perpendicular al plano de la figura, marcada con el signo \perp .

La dislocación en hélice puede ser representada como el corte del cristal por un semiplano y el posterior desplazamiento de las partes de la red dispuestas por los dos lados del corte una hacia otra en la magnitud de un período (fig. 113.2). El borde interior del corte forma la dislocación en hélice (véase la línea de trazos en la figura).

El cristal con semejante dislocación, de hecho consta de un plano cristalino que está curvado por una superficie helicoidal (tal superficie recibe el nombre de helicoides). La línea de dislocación coincide con el eje de la hélice. Durante cada circulación alrededor de esta línea el plano cristalino se desplaza a un período.

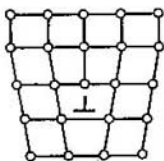


Fig. 113.1

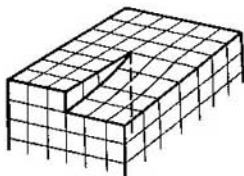


Fig. 113.2

Hemos examinado dos tipos más sencillos (límite) de dislocaciones. En ambos casos las líneas de dislocación son rectas. En caso general, dichas líneas pueden ser curvas.

Los defectos influyen en alto grado sobre las propiedades físicas de los cristales, incluida su resistencia mecánica. En particular, las dislocaciones son la causa de que la deformación plástica¹⁾ de

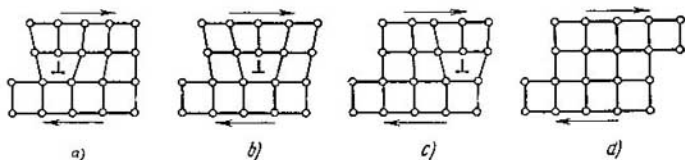


Fig. 113.3

los cristales reales transcurre al ejercer esfuerzos varias órdenes menores que las calculadas para los cristales perfectos.

En los monocristales de los metales se produce con facilidad la cizalladura a lo largo de las capas atómicas. No debemos imaginarnos este proceso como si todos los átomos de la capa se desplazan simultáneamente como un todo. En realidad, los átomos pasan a las nuevas posiciones sucesivamente por pequeños grupos. Semejante desplazamiento sucesivo de los átomos puede ser representado como el movimiento de las dislocaciones. Para el desplazamiento de las dislocaciones son suficientes mucho menores esfuerzos que durante el movimiento simultáneo de toda la capa atómica. En la fig. 113.3

¹⁾ Se llama plástica aquella deformación que, después de desaparecer el esfuerzo que la provocó, se conserva.

se muestran las sucesivas etapas del proceso que transcurre en un cristal bajo la acción de las fuerzas que provocan la cizalladura. Primeramente, a causa de la acción de los esfuerzos creados en el cristal, la dislocación existente se desplazará a lo largo del cristal. Este desplazamiento va acompañado del siguiente movimiento de los átomos de la capa que yace sobre la dislocación, respecto de los átomos de la capa que se encuentra debajo de la dislocación.

El desplazamiento de las dislocaciones se ve obstaculizado por la presencia de otros defectos en el cristal, por ejemplo, al haber átomos de una impureza. También se frenan las dislocaciones al cruzarse entre sí. Si en el cristal, la cantidad de dislocaciones y otros defectos es pequeña, las primeras, prácticamente, se desplazan libremente. Como resultado, la resistencia a la cizalladura será pequeña. El aumento de la densidad de las dislocaciones y el crecimiento de la concentración de impurezas, conduce a un fuerte frenado de las dislocaciones, al cese de su movimiento, por lo que la resistencia del material aumenta. Por ejemplo, la elevación de la resistencia del hierro se logra diluyendo en él átomos de carbono (semejante solución denominase acero).

La deformación plástica se acompaña de la destrucción de la red cristalina y de la formación de una gran cantidad de defectos que obstaculizan el desplazamiento de las dislocaciones. De este modo se explica el endurecimiento de los materiales durante su maquinado en frío.

La dislocación en hélice surge con frecuencia en el proceso de crecimiento de los cristales de una solución o fundido. La captura de un átomo por una superficie cristalina plana o lisa, desde el punto de vista energético es menos ventajosa y, por lo tanto, menos probable, que la unión de un átomo en el escalón existente en la superficie del cristal con dislocación en hélice. Por esto, los cristales prefieren crecer teniendo en su interior una dislocación en hélice. Los nuevos átomos se unen al borde del escalón, a causa de lo cual el crecimiento del cristal transcurre por una espiral.

§ 114. Capacidad calorífica de los cristales

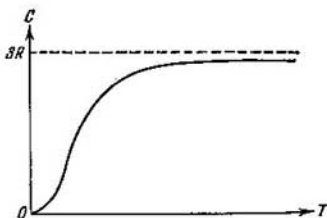
La disposición de las partículas en los nudos de la red cristalina corresponde al mínimo de su energía potencial mutua. Durante el desplazamiento de las partículas de la posición de equilibrio en cualquier dirección surge una fuerza que tiende a retornar la partícula a su posición inicial, por lo que aparecen vibraciones de la partícula. La vibración a lo largo de una dirección arbitraria podemos representarla como la superposición de las vibraciones a lo largo de tres direcciones perpendiculares entre sí. Por esta razón, a cada partícula en el cristal se le debe atribuir tres grados vibratorios de libertad.

En el § 97 fue aclarado que para cada grado vibratorio de libertad corresponde, por término medio, una energía igual a dos unidades de kT , una en forma de energía cinética y otra, en forma de energía potencial. Por lo tanto, para cada partícula, es decir, el átomo en la red atómica, el ion en la iónica o metálica¹⁾, corresponde, en término medio, una energía igual a $3kT$. La energía de un mol de la sustancia en estado cristalino puede ser hallada si multiplicamos la energía media de una partícula por el número de partículas situadas en los nudos de la red cristalina. Este último número coincide con el de Avogadro N_A sólo para las sustancias químicas simples. En el caso de una sustancia con NaCl, el número de partículas será igual a $2 N_A$, ya que un mol de NaCl contiene N_A átomos de Na y N_A de Cl.

Si nos limitamos al examen de las sustancias químicas simples, que forman los cristales atómicos o moleculares, podemos escribir la siguiente expresión para la energía de un mol de sustancia en estado cristalino

$$U_m = N_A 3kT = 3 RT.$$

Fig. 114.1



El incremento de la energía interna, correspondiente a la elevación de la temperatura en un kelvin, de acuerdo con (109.8), es igual a la capacidad calorífica con volumen constante. Así que

$$C_V = 3 R. \quad (114.1)$$

Como al calentarlos el volumen de los sólidos poco varía, su capacidad calorífica a presión constante se diferenciará de forma insignificante de la capacidad calorífica con volumen constante, de modo que podemos hacer $C_p \approx C_V$ y, simplemente, hablar de la capacidad calorífica de un sólido.

Así, pues, según (114.1) la capacidad calorífica de los cuerpos químicos simples en estado cristalino es igual a $3 R$. Esta afirmación es el contenido de la ley de Dulong—Petit establecida por vía experimental. Con suficientemente buena aproximación esta ley se cumple para muchas sustancias a temperatura ambiente. Pero, por ejemplo, el diamante a temperatura ambiente posee una capacidad calorífica en un total igual a $0,7 R$.

Es más, a pesar de (114.1) la capacidad calorífica de los cristales depende de la temperatura, con la particularidad de que la depen-

¹⁾ En lo que se refiere a los cristales moleculares, el problema es más complicado. Además de las vibraciones de traslación, las moléculas también realizan vibraciones torsionales. Del mismo modo, hay vibraciones de los átomos en el interior de la molécula.

dencia tiene el carácter mostrado en la fig. 114.1. En el entorno del cero absoluto la capacidad calorífica de todos los cuerpos es proporcional a T^3 y sólo a una temperatura suficientemente alta, característica para cada sustancia, comienza a cumplirse la igualdad (114.1). En la mayoría de los cuerpos esto se consigue al alcanzar la temperatura ambiente. Para el diamante la capacidad calorífica $3R$ sólo se consigue a una temperatura de un orden de 1000 °C.

La rigurosa teoría de la capacidad calorífica de los cuerpos, creada por Einstein y Debye, toma primeramente en consideración la cuantización de la energía del movimiento vibratorio (véase el § 97). Segundo, la teoría tiene en cuenta que las vibraciones de las partículas en la red cristalina no son independientes. Esta teoría¹⁾ concuerda correctamente con los datos experimentales. En particular, a altas temperaturas conduce a la expresión (114.1).

¹⁾ Será expuesta en el tercer tomo.

ESTADO LÍQUIDO

§ 115. Estructura de los líquidos

El estado líquido es un estado intermedio entre los gases y los cristales y, por consiguiente, tiene semejanzas tanto de aquéllos como de éstos. En particular, lo mismo que para los cuerpos cristalinos, para los líquidos es característico determinado volumen, aunque como un gas, el líquido toma la forma del recinto donde se encuentra. Además, en lo que atañe al estado cristalino es característica la disposición regular de las partículas (átomos y moléculas). De acuerdo con investigaciones radioscópicas, resulta que en lo que se refiere a la disposición de las partículas en un líquido, éstos también ocupan una posición intermedia. En la disposición de las partículas de un líquido se observa el llamado *orden de corto alcance*. Esto significa, que en relación con cualquier partícula, la disposición de las vecinas más próximas es regular (ordenada). Sin embargo, a medida que nos alejamos de la partícula dada, la disposición de otras partículas con respecto a ella va perdiendo la regularidad y, con bastante rapidez, ésta desaparece por completo en la disposición de las partículas. En los cristales se observa el *orden de largo alcance*; la disposición regular de las partículas respecto de cualquiera de ellas se observa en los límites de un considerable volumen.

La existencia del orden de corto alcance en los líquidos es la causa de que la estructura de éstos sea denominada *casicristalina*.

Por la carencia del orden de largo alcance, salvo raras exclusiones, en los líquidos no observamos la anisotropía, característica de los cristales con disposición regular de las partículas. En los líquidos con moléculas alargadas podemos ver la orientación igual de las moléculas en los márgenes de un considerable volumen, lo que condiciona la anisotropía de las propiedades ópticas y de algunas otras. Semejantes líquidos han recibido el nombre de *cristales líquidos*. En éstos sólo es regular la orientación de las moléculas, mientras que en la disposición mutua de éstas no se observa el orden de largo alcance, lo mismo que en los líquidos corrientes.

La posición intermedia de los líquidos está condicionada por el hecho de que por sus propiedades, el estado líquido resulta ser en particular complicado. Por esta razón, su teoría está mucho menos desarrollada que la de los estados cristalino o gaseoso. Hasta la fecha no hay una teoría de los líquidos acabada y ampliamente reconocida. Considerables méritos en la elaboración de una serie de problemas de la teoría del estado líquido corresponden al eminente científico soviético Ya. I. Frénkel.

Según la teoría de Frénkel, el movimiento térmico en los líquidos tiene el siguiente carácter. En el transcurso de cierto intervalo de tiempo, cada molécula oscila junto a determinada posición de equilibrio. De vez en cuando, la molécula cambia el sitio de equilibrio, desplazándose a salto a una nueva posición, distanciada de la anterior a una longitud del orden de las dimensiones de las propias moléculas. De este modo, las moléculas sólo se desplazan con lentitud por el interior del líquido, encontrándose cierto tiempo en el entorno de determinados lugares. Según la metafórica expresión de Frénkel, las moléculas «peregrinan» por todo el volumen del líquido, haciendo vida nómada, con la que los viajes de corto plazo se cambian por prolongados plazos de vida sedentaria. La duración de estas paradas es muy diferente y se siguen mutuamente de manera desordenada, pero la duración media de las oscilaciones junto a una misma posición de equilibrio es una magnitud constante para el líquido y disminuye bruscamente al subir la temperatura. Por esta causa, al elevar la temperatura crece con fuerza la movilidad de las moléculas, lo que a su vez provoca la disminución de la viscosidad del líquido.

Hay sólidos que en muchos sentidos son más próximos a los líquidos que a los cristales. En estos cuerpos, llamados *amorfo*s, no se observa la anisotropía. Como en los líquidos, en la disposición de sus partículas sólo vemos el orden de corto alcance. La transición de un sólido amorfo al estado líquido durante el calentamiento se produce de modo constante, mientras que la conversión de un cristal en líquido se realiza por salto (esto será tratado con más detalle en el § 125). Todo esto nos permite considerar los sólidos amorfos como líquidos sobreenfriados, cuyas partículas tienen limitada movilidad a causa de la creciente viscosidad.

Un ejemplo clásico de un sólido amorfo es el vidrio. A estos cuerpos también pertenecen las resinas, el betún, etc.

§ 116. Tensión superficial

En los líquidos, las moléculas se encuentran tan cerca unas de otras que las fuerzas de atracción entre ellas alcanzan considerable magnitud. Pero como la interacción decrece rápidamente con la distancia, a partir de cierta distancia las fuerzas de atracción pueden ser despreciadas. Como ya sabemos (véase el § 91), esta distancia r recibe el nombre de *radio de acción molecular*, mientras que la esfera de radio r denomínase *esfera de acción molecular*. El radio de acción molecular tiene una magnitud del orden de varios diámetros eficaces de la molécula.

Cada una de las moléculas experimenta la atracción ejercida por todas las moléculas vecinas que se hallan en los límites de la esfera de acción molecular, cuyo centro coincide con la molécula dada. Para una molécula que se encuentra a una distancia mayor que r

de la superficie del líquido, la resultante de todas aquellas fuerzas será, por término medio, igual a cero (fig. 116.1). Si la molécula se encuentra a una distancia menor que r de la superficie, el problema es otro. Como la densidad del vapor (o del gas con el que el líquido limita) es mucho menor que la del líquido, la parte de la esfera de acción molecular que sobresale del líquido estará menos rellena de moléculas que el resto de la esfera. Por esta causa, sobre cada molécula que se halla en una capa superficial de grosor r , actuará una fuerza dirigida hacia el interior del líquido. La magnitud de esta fuerza crece en dirección desde el límite interior al exterior de dicha capa.

La transición de la molécula desde la profundidad del líquido a la capa superficial está relacionada con la necesidad de realizar trabajo contra las fuerzas ejercidas sobre la capa superficial. Este trabajo es realizado por la molécula a cuenta de su reserva de energía cinética y está dirigida al aumento de la energía potencial de la molécula, del mismo modo que el trabajo que realiza un cuerpo al volar hacia arriba contra las fuerzas de la gravedad terrestre va al aumento de la energía potencial del cuerpo. Durante la transición inversa de la molécula hacia el interior del líquido, la energía potencial que poseía la molécula en la capa superficial, se convierte en energía cinética de la molécula.

Así, pues, en la capa superficial las moléculas tienen energía potencial adicional. En su total, la capa superficial posee energía complementaria que es parte componente de la energía interna del líquido.

Ya que la posición de equilibrio corresponde al mínimo de energía potencial, el líquido dejado de sí mismo, tomará la forma con la mínima superficie, o sea, la esférica. Por regla, en la vida cotidiana no observamos los líquidos «dejados de sí mismos», sino líquidos que experimentan la acción de las fuerzas de la gravedad terrestre. En tal caso, el líquido toma la forma correspondiente al mínimo de energía sumaria, es decir, de la energía de las fuerzas de la gravedad y la energía superficial.

Con el aumento de las dimensiones del cuerpo, el volumen crece como el cubo de las dimensiones lineales, mientras que el área, sólo como el cuadrado. Por esto, la energía en el campo de la gravedad, proporcional al volumen de cuerpo, varía con las dimensiones con mayor rapidez que la energía superficial. En pequeñas gotas del líquido desempeña prevalente papel la energía superficial, por lo que tales gotas tienen forma próxima a la esférica. Las gotas grandes

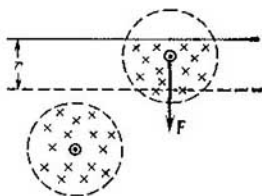


Fig. 116.1

se achatan bajo la acción de las fuerzas de la gravedad, a pesar de que en semejante caso, la energía superficial crece. Grandes masas de líquido toman la forma del depósito en que se encuentran, adquiriendo la superficie libre posición horizontal.

La presencia de la energía superficial hace que el líquido tienda a reducir su superficie. El líquido se comporta como si estuviera contenido en una película elástica estirada, que tiende a comprimirse. Hay que tener en cuenta que, en realidad, no existe ninguna película que limite el líquido por el exterior. La cuestión radica sólo en que en la capa superficial las moléculas poseen energía adicional en comparación con las moléculas en el interior del líquido.

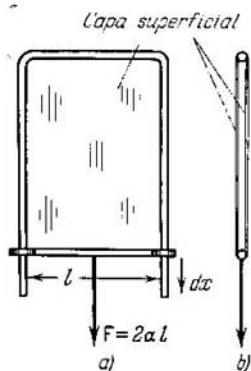


Fig. 116.2

Destaquemos mentalmente cierta parte de la superficie de un líquido, limitada por un contorno cerrado. La tendencia de este sector a reducirse conduce a que sobre los sectores que con él limitan, éste actúa con fuerzas distribuidas por todo el contorno (según la tercera ley de Newton los sectores exteriores de la capa superficial actúan sobre la parte de la superficie que examinamos con fuerzas de igual magnitud, pero de sentido opuesto). Dichas fuerzas denominanse *fuerzas de tensión superficial* y están dirigidas por la tangente a la superficie del líquido, de forma perpendicular al sector del contorno sobre el que actúan.

Designemos por α la fuerza de tensión superficial que corresponde a la unidad de longitud del contorno. Esta magnitud recibe el nombre de *coeficiente de tensión superficial*. En el SI se mide en newtones por metro y en el sistema CGS, en dinas por centímetro.

Supongamos que hay un cuadro rectangular con una barrita móvil, que está cubierto de una película de líquido (fig. 116.2). Esta película es un pequeño volumen plano del líquido, limitado por los dos lados por una capa superficial (véase la fig. 116.2, b en la que se muestra el corte del cuadro). A causa de la tendencia a la reducción que experimenta la capa superficial, la película ejercerá sobre la barrita una fuerza igual a $2\alpha l$. Para que la barrita esté en equilibrio, a ella hay que aplicar una fuerza exterior F , equivalente a la fuerza de tensión de la película, es decir, a $2\alpha l$. Supongamos que la barrita se ha desplazado con exclusiva lentitud en el sentido de acción de la fuerza F a una pequeña magnitud dx . Este proceso se acompaña del trabajo que el líquido efectúa sobre la barrita

$d'A = -2\alpha l dx = -\alpha dS$, donde dS es el incremento del área de la capa superficial. Con semejante aumento de la superficie, una cantidad adicional de moléculas pasa de la profundidad del líquido a la capa superficial, perdiendo con ello su velocidad. Por esta razón, si la transformación transcurriera adiabáticamente, el líquido se enfriaría ligeramente. No obstante, hemos supuesto que la transformación se produce con gran lentitud (reversiblemente), por lo que la temperatura de la película queda invariable a cuenta de la afluencia de calor del exterior. Así, pues, la transformación transcurre de forma isotérmica.

En el § 109 establecimos que el trabajo que se realiza durante una transformación isotérmica reversible es igual al decrecimiento de la energía libre (véase (109.11)). Por lo tanto, podemos escribir que

$$d'A = -\alpha dS = -dF.$$

El resultado obtenido quiere decir que durante el aumento isotérmico del área de la capa superficial en dS , la energía libre del líquido crece en $dF = \alpha dS$. De aquí se desprende que el coeficiente de tensión superficial α es la energía libre adicional que posee la unidad del área de la capa superficial. De acuerdo con esto, α puede ser expresada no sólo en newtones por metro (o en dinas por centímetro), sino que también en julios por metro cuadrado (o en ergios por centímetro cuadrado).

Las impurezas se reflejan fuertemente en la magnitud de la tensión superficial. Por ejemplo, la disolución de jabón en el agua reduce casi una vez y media su coeficiente de tensión superficial. Y a la inversa, la disolución de NaCl en el agua conduce al aumento de α .

Con el aumento de la temperatura la diferencia entre las densidades del líquido y su vapor saturado disminuye (véase el § 123). Por este motivo, disminuye también el coeficiente de tensión superficial. A la temperatura crítica¹⁾ α se reduce a cero.

§ 117. Presión bajo la superficie curvada de un líquido

Consideremos la superficie de un líquido que se apoya en cierto contorno plano (fig. 117.1, a). Si la superficie del líquido no es plana, su tendencia a reducirse conducirá al surgimiento de una presión adicional a la que experimenta un líquido con superficie plana. Cuando la superficie es convexa la presión adicional es positiva (fig. 117.1, b), al ser la superficie cóncava, negativa (fig. 117.1, c). En este último caso, tendiendo a reducirse, la capa superficial estira el líquido.

Es evidente que la magnitud de la presión adicional debe crecer al aumentar el coeficiente de tensión superficial α y la curvatura de la superficie. Calculemos la presión adicional para la superficie

¹⁾ La determinación de la temperatura crítica se ofrece en el § 123.

esférica del líquido. Con este fin, cortemos mentalmente en dos hemisferios una gota esférica de líquido con un plano diametral (fig. 117.2). A causa de la tensión superficial, los dos hemisferios se atraen mutuamente con una fuerza

$$F = l\alpha = 2\pi R\alpha.$$

Esta fuerza aprieta entre sí los dos hemisferios por una superficie $S = \pi R^2$ y, por consiguiente, condiciona la presión adicional

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2} = \frac{2\alpha}{R}. \quad (117.1)$$

La curvatura de la superficie esférica es igual por doquier y se determina por el radio de la esfera R . Es evidente, que mientras

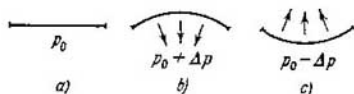


Fig. 117.1

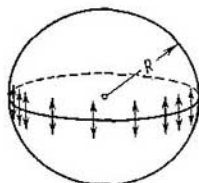


Fig. 117.2

menor es R mayor será la curvatura de la superficie esférica. La curvatura de una superficie tomada al azar suele ser caracterizada mediante la llamada curvatura media, que puede ser distinta para diversos puntos de la superficie.

La curvatura media se determina con ayuda de la curvatura de las secciones normales. Denomínase sección normal de una superficie en cierto punto la línea de intersección de esta superficie por la normal a la superficie en el punto dado. En lo que atañe a una esfera, cualquier sección normal es una circunferencia de radio R (R es el radio de la esfera). La magnitud $H = 1/R$ determina la curvatura de una esfera. En el caso general, diversas secciones normales, trazadas por un mismo punto, tienen diferente curvatura. En geometría se demuestra que la semisuma de los radios inversos de curvatura

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (117.2)$$

para cualquier par de secciones normales, perpendiculares entre sí, tiene el mismo valor. Esta magnitud es la curvatura media de la superficie en el punto dado.

Los radios R_1 y R_2 en la fórmula (117.2) son magnitudes algebraicas. Si el centro de curvatura de la sección normal yace bajo dicha

superficie, el correspondiente radio de curvatura es positivo; si el centro de curvatura yace sobre la superficie, el radio de curvatura es negativo (fig. 117.3). Así, pues, una superficie que no sea plana puede tener curvatura media igual a cero. Para esto es preciso que los radios de curvatura R_1 y R_2 sean iguales en magnitud y de signos opuestos.

Para una esfera $R_1 = R_2 = R$, de forma que en correspondencia con (117.2) $H = 1/R$. Sustituyendo en (117.1) $1/R$ por H , obtenemos:

$$\Delta p = 2H\alpha. \quad (117.3)$$

Laplace demostró que la fórmula (117.3) es justa para superficies de toda forma, si por H entendemos la curvatura media de la superficie en aquel punto bajo el que se determina la presión adicional. Poniendo en (117.3) la expresión (117.2) para la curvatura media, llegamos a la fórmula para la presión adicional debajo de una superficie arbitraria:

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (117.4)$$

Esta recibe el nombre de *fórmula de Laplace*.

La presión adicional (117.4) origina la variación del nivel del líquido en tubos finos (capilares), a causa de lo cual, en ciertas ocasiones se denomina *presión capilar*.

§ 118. Fenómenos que se producen en el límite entre un líquido y un sólido

Todo lo dicho en el § 116 acerca de las condiciones particulares en que se encuentran las moléculas de la capa superficial también se refiere por completo a los sólidos. Por lo tanto, lo mismo que los líquidos éstos tienen tensión superficial.

Al estudiar los fenómenos que se producen en el límite entre diversos cuerpos, hay que tener en cuenta que la energía superficial de un líquido o un sólido, no sólo depende de las propiedades del líquido o del sólido, sino que también de las propiedades de la sustancia con que ellos limitan. Hablando en rigor, hay que considerar la energía superficial sumaria α_{12} de dos sustancias que limitan entre sí (fig. 118.1). Sólo cuando una de las sustancias es gaseosa, no reacciona químicamente con la otra y se diluye en ella en reducido grado, podemos simplemente hablar sobre la energía superficial (o sobre el coeficiente de tensión superficial) del segundo cuerpo sólido o líquido.

Si al mismo tiempo limitan entre sí tres sustancias: sólida, líquida y gaseosa (fig. 118.2) todo este sistema toma una configuración co-

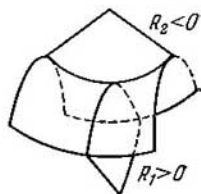


Fig. 117.3

respondiente al mínimo de la energía sumaria (superficial, en el campo de fuerzas, etc.). En particular, el contorno por el que limitan las tres sustancias se dispone en la superficie del sólido de modo que sea igual a cero la suma de las proyecciones de todas las fuerzas de la tensión superficial aplicadas a cada elemento del contorno sobre la dirección por la que dicho elemento puede desplazarse (es decir, sobre la dirección tangente a la superficie del sólido). De la

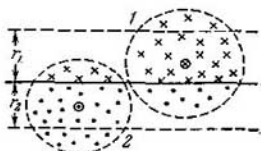


Fig. 118.1

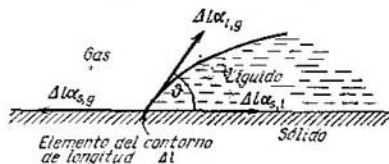


Fig. 118.2

fig. 118.2 se deduce que la condición de equilibrio del elemento del contorno de longitud Δl se escribirá de la forma siguiente:

$$\Delta\alpha_{s,g} = \Delta\alpha_{s,l} + \Delta\alpha_{l,g} \cos \vartheta, \quad (118.1)$$

donde $\alpha_{s,g}$, $\alpha_{s,l}$, y $\alpha_{l,g}$ son los coeficientes de la tensión superficial en los límites: sólido—gas, sólido—líquido y líquido—gas.

El ángulo ϑ , que se cuenta en el interior del líquido entre las tangentes a la superficie del sólido y la superficie del líquido, recibe el nombre de *ángulo de contacto* o de *capilaridad*. De acuerdo con (118.1)

$$\cos \vartheta = \frac{\alpha_{s,g} - \alpha_{s,l}}{\alpha_{l,g}}. \quad (118.2)$$

El ángulo de contacto puede ser determinado con la expresión (118.2) sólo a condición de que

$$\frac{|\alpha_{s,g} - \alpha_{s,l}|}{\alpha_{l,g}} \leq 1. \quad (118.3)$$

Si esta condición no se cumple, es decir, $|\alpha_{s,g} - \alpha_{s,l}| > \alpha_{l,g}$ con ningún valor de ϑ puede establecerse el equilibrio. Esto sucede en dos casos.

1) $\alpha_{s,g} > \alpha_{s,l} + \alpha_{l,g}$. Por muy pequeño que sea el ángulo ϑ , la fuerza $\alpha_{s,g}$ vence a las otras dos (fig. 118.3, a). En este caso, el líquido se extiende ilimitadamente por la superficie del sólido y se dice que el líquido *moja perfectamente*. La sustitución de la superficie sólido—gas por dos superficies sólido—líquido y líquido—gas, desde el punto de vista energético resulta ser ventajosa. Cuando el líquido moja perfectamente, el ángulo de contacto es igual a cero.

2) $\alpha_{s,l} > \alpha_{s,g} + \alpha_{l,g}$. Por muy próximo que el ángulo θ sea a π , la fuerza $\alpha_{s,l}$ vence a las otras dos (fig. 118.3, b). En semejante caso, la superficie por la que el líquido limita con el sólido se concentra en un punto, el líquido se separa de la superficie sólida, decimos que el líquido *no moja en absoluto*. La sustitución de la superficie sólido—líquido por dos superficies, sólido—gas y líquido—gas



Fig. 118.3

es ventajosa desde el punto de vista energético. Cuando el líquido no moja en absoluto, el ángulo de contacto es igual a π .

Al observar la condición (118.3) el ángulo de contacto puede ser agudo u obtuso en dependencia de la correlación entre $\alpha_{s,g}$ y $\alpha_{s,l}$. Si $\alpha_{s,g}$ es mayor que $\alpha_{s,l}$, el $\cos \theta > 0$ y el ángulo θ , agudo (fig. 118.4, a). Aquí el líquido puede mojar parcialmente. Si $\alpha_{s,g}$

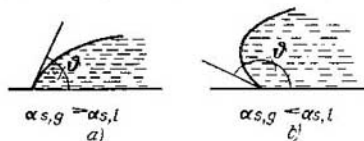


Fig. 118.4

es menor que $\alpha_{s,l}$, $\cos \theta < 0$ y el ángulo θ , es obtuso (fig. 118.4, b). En tal caso el líquido no moja parcialmente.

El hecho de que el líquido no moje conduce a curiosos fenómenos. Es conocido que una aguja o una cuchilla de afeitar cubiertas de grasa pueden mantenerse en la superficie del agua. La explicación de este fenómeno, al parecer asombroso, puede ser ofrecida partiendo de razonamientos energéticos. Una superficie de acero cubierta de grasa no se moja por el agua; la superficie de contacto acero—agua posee mucho mayor energía que la superficie acero—aire o bien aire—agua. La sumersión completa de la aguja en el agua se acompaña por el aumento de la energía superficial del valor $S\alpha_{s,g}$ (acero—aire) al valor $S\alpha_{s,l}$ (acero—agua), donde S es el área de la aguja. La variación de la energía superficial durante la sumersión se describe por la curva E_{sup} representada en la fig. 118.5. La letra h designa la altura de la aguja sobre el fondo del recipiente; h_0 , la altura de la superficie del líquido sobre el nivel del fondo. La de-

pendencia entre la energía potencial de la aguja en el campo de la gravedad terrestre E_{grav} y h tiene la forma de una recta que pasa por el origen de coordenadas. La energía total E_t , igual a la suma de E_{sup} y E_{grav} , tiene su mínimo con $h = h_0$, lo que da a la aguja la posibilidad de flotar en la superficie del agua. Si hacemos presión sobre la aguja y la obligamos a que se sumerja a tal profundidad que la energía total pase por el máximo y comience a disminuir, la aguja se sumergirá más adelante por sí sola y se hundirá.

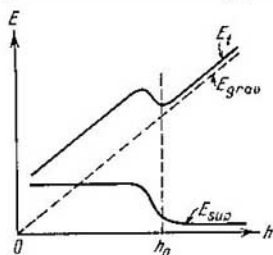


Fig. 118.5

De modo análogo se «leva el agua en un tamiz». Si el agua no moja el tamiz (lo que se puede conseguir cubriendo de parafina los hilos que forman el tamiz) y la capa de agua en éste no es muy gruesa, un pequeño desplazamiento del nivel del líquido hacia abajo (fig. 118.6) será acompañado del aumento de la energía superficial,

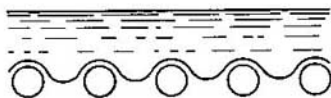


Fig. 118.6

que en magnitud superará la disminución de la energía en el campo de las fuerzas de la gravedad. Por esta razón, el tamiz detendrá el agua sin que ésta se derrame.

§ 119. Fenómenos capilares

La presencia del ángulo de contacto conduce a que junto a las paredes del recipiente se observa la curvatura de la superficie del líquido. En un fino tubo (capilar¹⁾) o bien en una estrecha holgura entre dos paredes, toda la superficie resulta curvada. Si el líquido moja las paredes, la superficie será cóncava, si no las moja, convexa (fig. 119.1). Las superficies líquidas curvas de esta especie reciben el nombre de *meniscos*.

Si uno de los extremos de un capilar se sumerge en un líquido que se encuentra en un ancho recipiente, bajo la superficie curvada

¹⁾ Del latín *capillus*, cabello. Capilar, «tubo delgado como un cabello».

del capilar, la presión diferirá en la magnitud Δp , determinada según la fórmula (117.4), de la presión bajo la superficie en el recipiente ancho. Como resultado, cuando el capilar se moja, el nivel del líquido en él será más alto que en el recipiente; cuando no se moja, más bajo.

La variación de la altura del nivel del líquido en tubos u holgas estrechos, denominase *capilaridad*. En amplio sentido, entendemos por fenómenos de capilaridad todos aquellos que están condicionados por la existencia de la tensión superficial. En particular, la presión provocada por la tensión superficial (117.4) es llamada, como ya indicamos, presión capilar.

Entre el líquido en el capilar y en el ancho recipiente se establece semejante diferencia de niveles h , con la que la presión hidrostática ρgh equilibra la presión capilar Δp :

$$\rho gh = 2\alpha/R. \quad (119.1)$$

En esta fórmula α es la tensión superficial en el límite líquido—gas, R , el radio de curvatura del menisco. Este radio puede ser expresado por intermedio del ángulo de contacto ϑ y el radio del capilar r . En efecto, en la fig. 119.1 vemos que $R = r/\cos \vartheta$. Poniendo este valor en la fórmula (119.1) y resolviendo la ecuación obtenida respecto de h , llegamos a la fórmula

$$h = 2\alpha \cos \vartheta / \rho gr. \quad (119.2)$$

En correspondencia con el fenómeno de que el líquido que moja asciende por el capilar, mientras que el que no moja, descende, la fórmula (119.2) nos da en el caso de $\vartheta < \pi/2$ ($\cos \vartheta > 0$) h positivas y con $\vartheta > \pi/2$ ($\cos \vartheta < 0$), h negativas.

Al deducir la expresión (119.2) supusimos que la forma del menisco era esférica. La fórmula para h también puede ser obtenida partiendo de razonamientos energéticos, con la particularidad de que no surge la necesidad de hacer suposiciones especiales sobre la forma del menisco. La posición de equilibrio del menisco corresponde al mínimo de energía E del sistema líquido—capilar. Esta energía se compone de la energía superficial en los límites líquido—pared, líquido—gas y pared—gas, así como de la energía potencial del líquido en el campo de la gravedad terrestre.

Hallemos el incremento de la energía dE que corresponde al incremento de la altura de elevación dh del líquido en el capilar. Al aumentar la altura en dh la superficie de contacto del líquido con

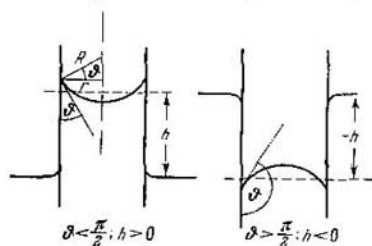


Fig. 119.1

la pared del capilar aumenta en $2\pi r dh$, por lo que la energía recibe un incremento igual a $2\pi r \alpha_{s,l} dh$. Simultáneamente, disminuye la superficie de contacto de la pared con el gas, lo que se acompaña de un incremento de la energía igual a $-2\pi r \alpha_{s,g} dh$. La energía potencial en el campo de la gravedad terrestre recibe un incremento igual a la fuerza de la gravedad que actúa sobre el volumen sombreado del líquido (fig. 119.2), multiplicado por h , es decir, igual a $g\rho\pi r^2 h dh$. La variación del nivel del líquido en el recipiente ancho puede ser despreciada. Así, pues,

$$dE = 2\pi r (\alpha_{s,l} - \alpha_{s,g}) dh + g\rho\pi r^2 h dh.$$

De aquí sigue que

$$\frac{dE}{dh} = 2\pi r (\alpha_{s,l} - \alpha_{s,g}) + g\rho\pi r^2 h.$$

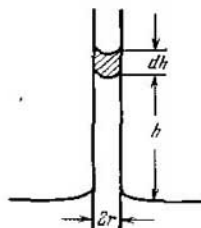


Fig. 119.2

Igualando esta derivada a cero, obtenemos la condición de equilibrio, de la que se desprende, que

$$h = \frac{2(\alpha_{s,g} - \alpha_{s,l})}{\rho g r}. \quad (119.3)$$

De acuerdo con la fórmula (118.2) $\alpha_{s,g} - \alpha_{s,l} = \alpha_{1g} \cos \theta$. Realizando en (119.3) semejante sustitución y designando α_{1g} simplemente por α , llegamos a la fórmula (119.2).

EQUILIBRIOS Y TRANSICIONES DE FASE

§ 120. Introducción

En termodinámica se denomina fase el conjunto de las partes homogéneas y de iguales propiedades de un sistema. Vamos a explicar este concepto en los siguientes ejemplos. En un recipiente cerrado hay agua y sobre ella, una mezcla de aire y vapores de agua. Aquí se trata de un sistema que consta de dos fases: una de ellas está formada por el agua, la segunda, por la mezcla de aire y vapores de agua. Si añadimos al agua unos pedacitos de hielo, éstos formarán la tercera fase. También son diferentes fases diversas modificaciones cristalinas de cierta sustancia. Por ejemplo, el diamante y el grafito son distintas fases sólidas del carbono.

A determinadas condiciones, diferentes fases de una misma sustancia, al hacer entre sí contacto, pueden hallarse en equilibrio. El equilibrio de dos fases sólo puede existir en un determinado intervalo de temperaturas, con la particularidad de que a cada valor de la temperatura T corresponde una presión p determinada en absoluto, con la que el equilibrio es posible. De este modo, en el diagrama (p, T) el estado de equilibrio de dos fases estará representado por la línea

$$p = f(T). \quad (120.1)$$

Tres fases de una misma sustancia (sólida, líquida y gaseosa o bien líquida y dos sólidas) sólo pueden estar en equilibrio con valores únicos de la temperatura y la presión, que en el diagrama (p, T) corresponde al punto llamado *triple*. Este punto yace en la intersección de las curvas de equilibrio de las fases, tomadas a pares.

De acuerdo con la práctica, en termodinámica se demuestra que el equilibrio de más de tres fases de una misma sustancia es imposible.

La transición de una fase a otra se acompaña, por regla, por la absorción o desprendimiento de calor, llamado calor latente de transición o, simplemente, calor de transición. Semejantes transiciones reciben el nombre de fase de primer orden. Hay transiciones de una modificación cristalina a otra que no están ligadas con la absorción o desprendimiento de calor. Éstas se denominan transiciones de fase de segundo orden¹⁾. En este manual nos vamos a limitar al examen de las transiciones de fase de primer orden.

¹⁾ Las transiciones de fase de segundo orden no se limitan en las transiciones de fase entre diversas modificaciones cristalinas. A ellas pertenecen la transición al estado de superconducción realizado sin la presencia del campo magnético, así como la transición entre dos fases líquidas de helio, llamadas helio-I y helio-II.

§ 121. Evaporación y condensación

En los líquidos y sólidos, a cualquier temperatura, hay cierta cantidad de moléculas con energía suficiente para vencer la atracción de otras moléculas, abandonar la superficie del líquido o del sólido y pasar a la fase gaseosa. La transición de un líquido al estado gaseoso denomínase *evaporación*, mientras que la transición de un sólido al estado gaseoso, *sublimación*.

En mayor o menor grado, todos los cuerpos sólidos sin exclusión sufren sublimación. En ciertas sustancias, tales como el ácido carbónico, la sublimación transcurre a notoria velocidad; en otras sustancias, a temperaturas corrientes, este proceso es tan insignificante que, prácticamente, no se advierte.

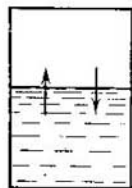


Fig. 121.1

Durante la evaporación y la sublimación, abandonan el cuerpo las moléculas más rápidas, a causa de lo cual disminuye la energía media de las moléculas restantes y el cuerpo se enfría. Para mantener invariable la temperatura del cuerpo que se evapora (o sublima) hay que comunicar a éste constantemente calor. El calor q que hay que comunicar a la unidad de masa de la sustancia para convertirla en vapor que se halle a la misma temperatura

que la que tenía la sustancia antes de la evaporación, recibe el nombre de *calor específico de vaporización* (o sublimación).

Durante la condensación, el calor consumido en el transcurso de la evaporación, se recupera al producirse el proceso inverso: el líquido o sólido que se forma en el proceso de condensación se calienta.

Examinemos el proceso de establecimiento del equilibrio entre un líquido y su vapor. Tomemos un recipiente hermético lleno parcialmente de agua (fig. 121.1) y supongamos que del espacio sobre el líquido fue extraída por completo, previamente, la sustancia. A causa de la evaporación, el espacio sobre el líquido empezará a llenarse de moléculas. Las moléculas que han pasado a la fase gaseosa, moviéndose caóticamente, chocan contra la superficie del líquido y, con ello, parte de estos choques se verá acompañado de la transición de las moléculas a la fase líquida. La cantidad de moléculas que por la unidad de tiempo pasan a la fase líquida debe ser, por lo visto, proporcional a la cantidad de moléculas que chocan contra la superficie, que a su vez es proporcional a $n \langle v \rangle$ (véase (95.6)), es decir, crece con la presión p . Por consiguiente, junto con la evaporación transcurre el proceso inverso de transición de las moléculas de la fase gaseosa a la líquida, con la particularidad de que su intensidad crece a medida que aumenta la densidad de las moléculas en el espa-

cio sobre el líquido. Al alcanzar cierta presión, determinada enteramente (para la temperatura dada), la cantidad de moléculas que abandonan el líquido y que retornan a él, se igualará. A partir de este momento la densidad del vapor deja de variar. Entre el líquido y el vapor se establece un equilibrio móvil que existirá hasta que no cambie el volumen o la temperatura del sistema. El vapor que se halla en equilibrio con su líquido denominase *saturado*. Recibe el nombre de *presión* (o *tensión*) del vapor saturado, aquella con la que se observa el equilibrio.

La cantidad de moléculas que abandonan el líquido por unidad de tiempo crece en alto grado con la temperatura. El número de moléculas que chocan con la superficie del líquido depende en menor grado de la temperatura (por $\langle v \rangle$ como \sqrt{T}). Por esta razón, al crecer la temperatura, el equilibrio entre fases se altera y durante cierto tiempo el flujo de moléculas en la dirección líquido \rightarrow vapor superará el flujo en la dirección vapor \rightarrow líquido. Este fenómeno continuará hasta que el aumento de la presión conduzca de nuevo al establecimiento del equilibrio móvil. Así, pues, la presión con la que se establece el equilibrio móvil entre el líquido y el vapor, es decir, la presión de los vapores saturados, depende de la temperatura. La forma de esta dependencia se muestra en la fig. 121.2. El sentido de las designaciones $T_{\text{crít}}$ y $p_{\text{crít}}$ será aclarado en el § 123; T_r es el punto triple (§ 127).

Al aumentar el volumen del recipiente, la presión del vapor disminuirá y el equilibrio se verá alterado. Por este motivo, se convertirá en vapor una cantidad adicional de líquido tal, que la presión sea de nuevo igual a $p_{v,s}$. De modo análogo, la disminución del volumen llevará a la conversión de cierta cantidad de vapor en líquido.

Todo lo dicho acerca del equilibrio entre un líquido y un gas será válido también para el sistema sólido — gas. A cada temperatura corresponde un valor determinado de la presión, con la que se establece el equilibrio móvil entre el sólido y el gas. En lo que se refiere a tales cuerpos como los metales sólidos, a temperaturas corrientes, dicha presión es tan pequeña que, incluso con los instrumentos más sensibles, no puede ser detectada.

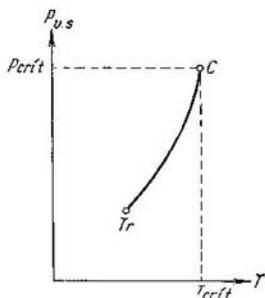


Fig. 121.2

§ 122. Equilibrio del líquido y el vapor saturado

Examinemos el proceso de compresión de una sustancia a temperatura constante. Se supone que el estado inicial de la sustancia era gaseoso. Al principio, a medida que disminuye el volumen, la presión del gas crecerá (fig. 122.1). Al alcanzar el volumen V_g , la presión dejará de variar, mientras que la sustancia dejará de ser homogénea: parte del gas se condensará en líquido. Se produce la partición de la sustancia en dos fases: líquida y gaseosa. Con la posterior disminución del volumen, creciente parte de la sustancia pasa a la fase líquida, con esto la transición se ejecuta a presión constante $p_{v.s}$ (presión del vapor saturado). Después de finalizado el proceso de condensación de la sustancia (lo que se produce al alcanzar el volumen V_l), la posterior disminución del volumen comienza a acompañarse del rápido crecimiento de la presión.

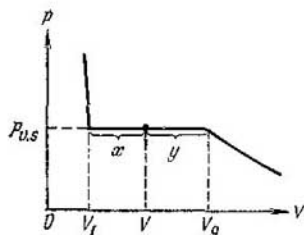


Fig. 122.1

En la fig. 122.1 V_g es el volumen que ocupa la sustancia en estado gaseoso a la presión $p_{v.s}$, V_l el volumen de la sustancia en estado líquido a esa misma presión. Con cualquier otro valor del volumen V , parte de la sustancia de masa m_l se encontrará en estado líquido, mientras que la parte de masa m_v , en estado vaporoso. Hallemos la relación m_l/m_v .

Denominemos volumen específico V' el volumen de la unidad de

masa de la sustancia. Entonces, si dicha masa es igual a m , los volúmenes específicos del vapor saturado y del líquido a la presión $p_{v.s}$, serán iguales a

$$V'_v = \frac{V_g}{m}, \quad V'_l = \frac{V_l}{m}. \quad (122.1)$$

En el estado con el que la masa de la fase líquida es igual a m_l y la del vapor a m_v , a la parte líquida le corresponderá un volumen $V'_l m_l$, a la parte correspondiente al vapor saturado, el volumen $V'_v m_v$. La suma de estos dos volúmenes debe ser igual al volumen V

$$V = V'_l m_l + V'_v m_v.$$

Poniendo aquí las expresiones (122.1) para los volúmenes específicos y sustituyendo la masa m por la suma $m_l + m_v$, hallamos

$$V = V_l \frac{m_l}{m_l + m_v} + V_g \frac{m_v}{m_l + m_v}.$$

De aquí

$$\frac{m_1}{m_v} = \frac{V_g - V}{V - V_1} = \frac{y}{x} \quad (122.2)$$

(véase la fig. 122.1). De aquí se deduce que la razón entre la masa del líquido y el vapor saturado, en estado bifásico, es igual al cociente entre los segmentos en los que el punto que representa el estado divide el sector horizontal de la isoterma.

Cabe señalar, que a temperaturas lejanas de la crítica (de las que hablaremos en el próximo párrafo), la diferencia entre los volúmenes del líquido y el vapor suele ser mucho mayor que la mostrada en la fig. 122.1. Por ejemplo, el volumen específico del vapor saturado de agua a 100 °C supera 1600 veces el volumen específico del agua en estado líquido a esa misma temperatura.

Así, pues, en el diagrama (p, V) los estados de equilibrio entre el líquido y su vapor saturado, corresponden al sector horizontal de la isoterma. Semejante resultado es general para todos los estados bifásicos; en la isoterma representada con las variables p y V , al sistema bifásico corresponde el sector horizontal. Los extremos de este sector corresponden a los volúmenes V_1 y V_2 que la sustancia ocupa en las fases primera y segunda. Estas fases pueden ser líquido y vapor o bien líquido y cristales (véase la fig. 125.2) o bien, por último, dos modificaciones cristalinas de una misma sustancia. En todos estos casos, es válida una correlación análoga a (122.2):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1}$$

(m_1 y m_2 son las masas de la sustancia en las fases primera y segunda).

§ 123. Estado crítico

En la fig. 123.1 se ofrecen las isotermas para varios valores de la temperatura. Como vemos en la figura, con la elevación de la temperatura el sector horizontal de la isoterma se reduce, concentrándose en un punto a la temperatura $T_{\text{crít}}$, llamada *crítica*. Del mismo modo disminuye la diferencia entre los volúmenes específicos y, por consiguiente, entre las densidades del líquido y el vapor saturado. A la temperatura crítica dicha diferencia desaparece por completo. Simultáneamente se elimina toda diferencia entre el líquido y el vapor. La marcha de la temperatura del líquido y del vapor saturado se muestra en la fig. 123.2.

Denomínase *punto crítico C* el límite a que se aproximan los sectores horizontales de las isotermas, al tender la temperatura al valor crítico $T_{\text{crít}}$. El estado que representa el punto *C* recibe el nombre de *estado crítico* de la sustancia. El volumen $V_{\text{crít}}$, la presión $p_{\text{crít}}$ y la

temperatura $T_{\text{crít}}$, que corresponden al estado crítico, son llamadas *magnitudes críticas*. Para la isoterma crítica C es el punto de inflexión. La tangente a la isoterma en el punto C es paralela al eje V .

En la fig. 123.1 vemos que la presión del vapor saturado crece con la temperatura, alcanzando el valor $p_{\text{crít}}$ con la crítica. A temperaturas mayores que la crítica, la noción de vapor saturado pierde

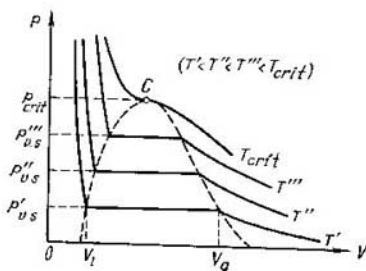


Fig. 123.1

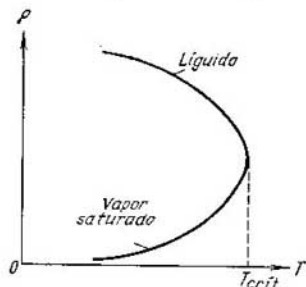


Fig. 123.2

su sentido. Por esta razón, la curva de la dependencia entre la presión del vapor saturado y la temperatura termina en el punto crítico (véase la fig. 121.2).

Si trazamos una línea por los puntos extremos de los sectores horizontales de las isotermas (fig. 123.1) se obtiene una curva campaniforme que limita la región de los estados de dos fases de la sustancia. A temperaturas mayores que la crítica, cualquiera que sea la presión, la sustancia siempre es homogénea. A tales temperaturas la sustancia jamás puede ser licuada por compresión.

D. I. Mendeléiev fue el primero quien en 1860 introdujo la noción de temperatura crítica. El eminente sabio ruso la denominó temperatura absoluta de ebullición de un líquido y la consideraba como la temperatura a la que desaparecen las fuerzas de cohesión entre las moléculas y el líquido, independientemente de la presión y el volumen que ocupa, se transforma en vapor.

La curva campaniforme y el sector de la isoterma crítica, que yace a la izquierda del punto C , divide el diagrama (p, V) en tres regiones (fig. 123.3). Mediante sombreado oblicuo está marcada la región de estados líquidos homogéneos de la sustancia. Debajo de la curva campaniforme está dispuesta la región de estados de dos fases y, por fin, la zona que se halla a la derecha de la curva campaniforme y de la rama superior de la isoterma crítica, es la región de los estados gaseosos homogéneos de la sustancia. En esta última, se puede destacar en particular la parte que yace debajo de la rama derecha

de la isoterma crítica, denominándola región del vapor. En esta región, todo estado se distingue del resto de los estados gaseosos por el hecho de que la sustancia que, primeramente, se encontraba en dicho estado, durante la compresión isotérmica sufre la transformación de licuación. La sustancia que se encuentra en uno cualquiera

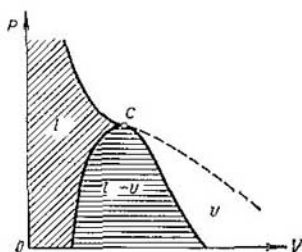


Fig. 123.3

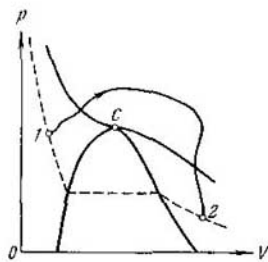


Fig. 123.4

de los estados, a temperaturas mayores que la crítica, no puede ser licuada cualquiera que sea la compresión. La división de los estados gaseosos en gas y vapor no es corriente.

Eligiendo el proceso de transición de forma que no cruce la región de dos fases (fig. 123.4), podemos realizar la transición del estado líquido al gaseoso (o a la inversa) sin dividir la sustancia en dos fases. En tal caso, durante la transición la sustancia será todo el tiempo homogénea.

§ 124. Vapor sobresaturado y líquido recalentado

En el § 91 fue ofrecida la ecuación de Van der Waals para la descripción del estado de los gases con grandes densidades. En la fig. 124.1 están representadas las isotermas de Van der Waals para varias temperaturas, es decir, las curvas que se describen con la ecuación (91.2). Para dichas isotermas es característico que a temperaturas que no sobrepasan el valor T_{crft} , las curvas tienen un rizo en S en cuya región el valor prefijado de la presión corresponde a valores distintos del volumen. Las isotermas reales (véase la fig. 123.1) no tienen semejante rizo y, en su lugar, en ellas se observa un sector rectilíneo horizontal. En la fig. 124.2 están sobrepuestas, una sobre otra, una isoterma real y una isoterma de Van der Waals. Resulta que la ecuación de Van der Waals describe bastante bien la marcha de la isoterma con volúmenes mayores que V_g . Con volúmenes menores que V_l , la marcha de la isoterma real sigue también, aproxima-

damente, a la ecuación de Van der Waals. Así, pues, dicha ecuación abarca no sólo el estado gaseoso de la sustancia, sino que asimismo, el líquido.

De la comparación de la isoterma de Van der Waals con la real se desprende que éstas coinciden, más o menos, en los sectores que corresponden a los estados de una fase de la sustancia, pero se com-

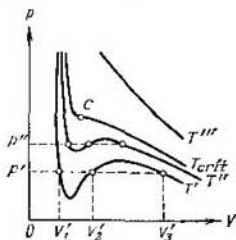


Fig. 124.1

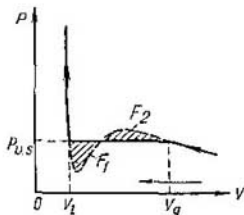


Fig. 124.2

portan de modo completamente diferente en la región de división de las fases. En lugar del rizo en S , que vemos en la isoterma de Van der Waals, la isoterma real tiene en esta región un sector rectilíneo horizontal que se dispone de forma que las áreas F_1 y F_2 (fig. 124.2), abarcadas por el rizo, sean iguales.

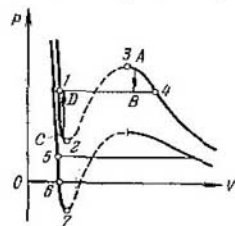


Fig. 124.3

La división en dos fases se explica por la inestabilidad de los estados homogéneos que corresponden al rizo $1-2-3-4$ (fig. 124.3). La inestabilidad de los estados en el sector $2-3$ es evidente si tenemos en cuenta que en dicho sector la derivada dp/dV es positiva. Por lo tanto, una sustancia capaz de pasar sucesivamente por los estados $2-3$ tendría propiedades enteramente contranaturales: el aumento del volumen del gas sería acompañado del aumento de la presión, en lugar de su disminución.

En los sectores $1-2$ y $3-4$ dp/dV es negativa, de forma que, al parecer, éstos podrían ser realizados. En realidad, con las condiciones dadas los estados, correspondientes a estos sectores, pueden realizarse. Bien es verdad, que no son muy estables: por ejemplo, con el estado A es suficiente que penetre una partícula de polvo en el vapor para que toda la sustancia se divida en dos fases y pase al estado B (véase la transición $A \rightarrow B$ indicada con una flecha en la fig. 124.3). Semejantes estados inestables no del todo, reciben el nombre de *metaestables*. En los estados $1-2$ la sustancia denomínase

líquido recalentado, la sustancia en los estados 3—4 es llamada *vapor sobresaturado*.

A temperaturas suficientemente bajas, la parte inferior del rizo de la isoterma de Van der Waals cruza el eje V y pasa a la región de las presiones negativas (véase la isoterma inferior en la fig. 124.3). Es evidente que una sustancia a presión negativa no se halla en estado de compresión, sino que en extensión. A determinadas condiciones, semejantes estados pueden ser realizados. Así, pues, el sector 5—6 en la isoterma inferior corresponde al líquido recalentado, mientras que el sector 6—7, al «*estirado*».

Examinemos las condiciones con las que pueden realizarse los estados metaestables. Empecemos por el vapor sobresaturado. Si el vapor no contiene en absoluto inclusiones ajenas, no puede comenzar su condensación en líquido. Para la formación de gotas es preciso que una gran cantidad de moléculas se aproxime simultáneamente a una distancia del mismo orden que la existente entre las moléculas del líquido, lo que es inverosímil. Para el surgimiento de la condensación tienen que haber los llamados *centros de condensación* que capturan las moléculas que a ellos se acercan y las hacen pasar a la fase condensada. Los centros de condensación pueden ser partículas de polvo, gotitas de líquido y, sobre todo, partículas cargadas (iones).

De forma que si el vapor se purifica minuciosamente de las inclusiones ajenas y de los iones, éste puede hallarse a una presión que sobrepase la de los vapores saturados $p_{v,s}$ a la temperatura dada. Semejante estado será metaestable: es suficiente que surja un centro de condensación para que se altere el estado del vapor sobresaturado y la sustancia pase al estado de dos fases.

En la práctica, la obtención del vapor sobresaturado puede realizarse ejerciendo sobre el vapor no sobresaturado una brusca expansión. La rápida expansión transcurre sin intercambio de calor con el medio ambiente y se acompaña del enfriamiento del vapor. El punto que representa el estado del vapor se desplaza, con esto, por una adiabática. Como fue mostrado en el § 88, la adiabática es más abrupta que la isoterma, por lo que el vapor puede pasar del estado estable 1, correspondiente a la temperatura T_1 (fig. 124.4), al metaestable 2, correspondiente a una temperatura más baja T_2 . Semejante proceso se utiliza en la *cámara de Wilson*, aparato que sirve para observar las trazas de las partículas cargadas (por ejemplo, de las partículas alfa). El aire que contiene la cámara de Wilson, saturado de vapores de agua o de alcohol, sufre brusca expansión. Como resultado, el aire se enfría y los vapores pasan al estado de sobresaturación. La partícula que penetra en la cámara provoca por su recorrido la ionización de las moléculas. El vapor sobresaturado se condensa en los iones surgidos en forma de diminutas gotas, creando así una traza que se ve muy bien.

Consideremos las condiciones de obtención de un líquido reca-

lentado. Lo mismo que el proceso de condensación, la vaporización intensiva (o sea, la ebullición) puede transcurrir sobre inclusiones ajenas, por ejemplo, sobre granitos de arena o burbujas de un gas diluido en el líquido. Si el líquido se purifica minuciosamente de las inclusiones sólidas y los gases diluidos en él, mediante su calentamiento el líquido puede pasar a un estado a presión menor que $p_{v,s}$ a la temperatura dada, sin que el líquido hierva. Semejante estado corresponde al líquido recalentado.

La transición de líquido del estado corriente al recalentado se muestra en la fig. 124.5 (véase la transición 1—2 indicada con una

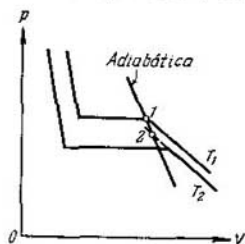


Fig. 124.4

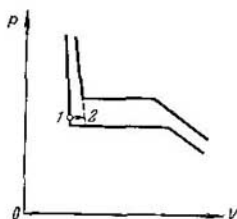


Fig. 124.5

flecha). El estado de un líquido recalentado es metaestable. Es suficiente echar un granito de arena en un líquido recalentado para que el líquido ebulle y pase a un estado de dos fases estable (véase la transición C—D en la fig. 124.3).

Un líquido «estirado», por ejemplo, el mercurio, puede ser obtenido del siguiente modo. Si en el mercurio sumergimos un largo tubo de vidrio con un extremo soldado y después de darle la vuelta con el extremo soldado hacia arriba, lo sacamos con precaución al exterior, podemos conseguir una columna de mercurio que superará considerablemente 760 mm. Por lo tanto, el mercurio se mantiene en el tubo no por la fuerza de la presión atmosférica, sino que por la cohesión existente entre sus moléculas. El mercurio en el tubo se hallará en estado «estirado», es decir, a presión negativa.

§ 125. Fusión y cristalización

La transición de un cuerpo cristalino al estado líquido transcurre a una temperatura determinada para cada sustancia y requiere el consumo de cierta cantidad de calor, denominada *calor de fusión*.

Si a una sustancia, que inicialmente se encontraba en estado cristalino, se le comunica cada segundo una misma cantidad de calor, la variación de la temperatura del cuerpo con el tiempo será

como la que se muestra en la fig. 125.1. Al principio, la temperatura del cuerpo crece de manera permanente. Cuando es alcanzada la temperatura de fusión T_{fus} (punto 1 en la fig. 125.1), la temperatura deja de variar, a pesar de que se continúa transmitiendo calor al cuerpo. Simultáneamente, comienza el proceso de fusión del sólido durante el cual nuevas porciones de la sustancia se convierten en líquido. Una vez terminado el proceso de fusión y toda la sustancia pasa al estado líquido (punto 2 en la fig. 125.1), de nuevo comienza a elevarse la temperatura.

La curva de calentamiento de un cuerpo amorfo tiene otro aspecto (véase la línea de trazos en la fig. 125.1). Al transmitir el calor

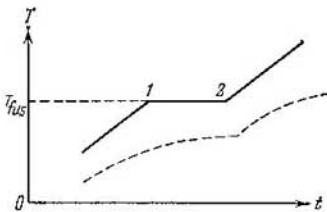


Fig. 125.1

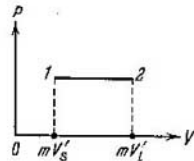


Fig. 125.2

de manera uniforme, la temperatura del cuerpo amorfo crece continuamente. Para estos cuerpos no hay una determinada temperatura de transición al estado líquido. Esta transición transcurre ininterrumpidamente y no por salto. Sólo puede ser indicado el intervalo de temperatura en cuyos márgenes se produce el ablandamiento del cuerpo. Esto se explica porque el líquido y los cuerpos amorfos sólo se distinguen por el grado de movilidad de las moléculas. Como ya dijimos, los cuerpos amorfos son líquidos fuertemente sobreenfriados.

La temperatura de fusión depende de la presión. Así, pues, la transición del estado cristalino al líquido transcurre a condiciones determinadas, que se caracterizan por los valores de la presión y la temperatura. Al conjunto de estos valores corresponde la curva en el diagrama (p , T) que suele llamarse *curva de fusión*. Esta curva es muy abrupta. Por ejemplo, para variar en 1 K la temperatura de fusión del hielo, hay que variar la presión en 132 at.

Los puntos de la curva de fusión determinan las condiciones con las que las fases cristalina y líquida pueden hallarse entre sí en equilibrio. Semejante equilibrio es posible con cualquier correlación entre las masas del líquido y los cristales, es decir, con valores del volumen del sistema contenidos en los límites desde mV'_s hasta mV'_l , donde m es la masa del sistema y V'_s y V'_l , los volúmenes espe-

cíficos de las fases sólida y líquida. Por esta causa, a cada punto de la curva de fusión corresponde en el diagrama (p, V) un segmento de la recta horizontal (fig. 125.2). Como el cuerpo en los estados descritos por los puntos de este segmento tiene una misma temperatura, la recta 1—2 en la fig. 125.2 es el sector de una isoterma correspondiente al estado de dos fases de la sustancia (comp. con los sectores horizontales de la isoterma en la fig. 123.1).

El proceso inverso a la fusión, es decir, la cristalización transcurre del modo siguiente. Durante el enfriamiento de un líquido hasta la temperatura con la que las fases sólida y líquida pueden hallarse en equilibrio a la presión dada (o sea, hasta aquella temperatura con la que transcurre la fusión), comienza el crecimiento simultáneo de cristalitas alrededor de los llamados *centros de cristalización*. Al crecer más y más, llega un momento cuando los cristales por separado se unen entre sí formando un sólido policristalino.

Las partículas sólidas suspendidas en el líquido pueden servir de centros de cristalización. Un líquido minuciosamente purificado de semejantes partículas puede ser enfriado a una temperatura inferior a la de cristalización sin que en él comience la formación de cristales. Este estado de un líquido sobreenfriado es metaestable. Por regla, es suficiente que caiga en semejante líquido una partícula de polvo para que éste se divida en líquido y cristales, que se encuentran a temperatura de equilibrio. Sin embargo, en algunos casos, con grandes sobreenfriamientos, la movilidad de las moléculas del líquido resulta ser tan insignificante, que el estado metaestable puede conservarse largo tiempo. En semejantes casos, el líquido posee muy pequeña fluidez y, de por sí, es un cuerpo sólido amorfo.

El proceso de cristalización se acompaña por el desprendimiento de la misma cantidad de calor que fue absorbido durante la fusión.

§ 126. Ecuación de Clapeyron—Clausius

En los párrafos anteriores fue aclarado que dos cualesquiera fases de la sustancia sólo pueden encontrarse en equilibrio a determinada presión, cuyo valor depende de la temperatura. Haciendo uso de la noción de entropía podemos obtener la forma general de esta dependencia. Con este fin, consideremos el ciclo de Carnot para un sistema formado por dos fases en equilibrio de la sustancia dada.

Para un sistema de dos fases el ciclo de Carnot tiene en el diagrama (p, V) el aspecto ofrecido en la fig. 126.1 (se supone que las temperaturas del foco caliente y del foco frío se diferencian en una pequeña magnitud ΔT). Con las cifras 1—2 están marcados los puntos extremos del sector horizontal de una isoterma a la temperatura T . Los estados 1 y 2 son de una fase. Todos los puntos intermedios del segmento 1—2 representan estados de dos fases que se distinguen

entre sí por la distribución de la masa de la sustancia entre las fases primera y segunda.

La transformación isotérmica $A \rightarrow B$ se acompaña de la transición de fase de cierta masa m de la sustancia. Con esto, el volumen de la sustancia recibe un incremento igual a $m(V'_2 - V'_1)$, donde V'_1 y V'_2 son los volúmenes específicos de las fases primera y segunda. Para que dicha transición pueda realizarse, hay que transmitir a la sustancia una cantidad Q_1 de calor igual a $m q_{12}$, donde q_{12} es el calor específico absorbido al pasar del estado 1 al 2 a la temperatura T . El calor Q_1 es el que recibe el sistema del foco caliente en el transcurso del ciclo. Durante la transformación isotérmica $C \rightarrow D$ el calor se cede al foco frío. La cantidad de calor cedido $Q'_2 = m' q'_{12}$, donde q'_{12} es el calor de la transición $1-2$ a la temperatura $T - \Delta T$,

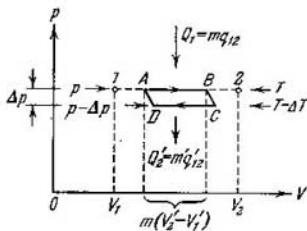


Fig. 126.1

mientras que m' es la masa de la sustancia que sufre transición de fase durante la transformación $C \rightarrow D$. Esta magnitud se diferencia de m , ya que cierta masa de la sustancia sufre transiciones de fase durante las transformaciones adiabáticas.

En el sector adiabático $A-B$ la entropía del sistema recibe el incremento ΔS_1 igual a Q_1/T . En el sector isotérmico $C-D$ el incremento de la entropía es igual a $\Delta S_2 = -Q'_2/(T - \Delta T)$. En el transcurso de las transformaciones $B-C$ y $D-A$ la entropía no cambia. Durante el ciclo, el incremento de la entropía es nulo. Por lo tanto,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T} - \frac{Q'_2}{T - \Delta T} = 0.$$

De aquí

$$(Q_1 - Q'_2) T = Q'_2 \Delta T. \quad (126.1)$$

De acuerdo con (104.3) $Q_1 - Q'_2$ es igual al trabajo realizado durante el ciclo. Calculando el área del ciclo, es posible hallar el trabajo. De modo aproximado, el área del ciclo puede considerarse igual a $m(V'_2 - V'_1) \Delta p$ (véase la fig. 126.1). Así llegamos a la correlación

$$Q_1 - Q'_2 \approx m(V'_2 - V'_1) \Delta p. \quad (126.2)$$

En el límite, cuando Δp tiende a cero (para lo que es necesario que ΔT también tienda a cero), la correlación (126.2) se convierte en una rigurosa igualdad.

Pongamos en lugar de $Q_1 - Q_2$ en (126.1) la expresión (126.2). Además, sustituyamos Q_1 por mq_{12} . Como resultado, tendremos

$$m (V'_2 - V'_1) T \Delta p \approx mq_{12} \Delta T.$$

De aquí

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}.$$

Por fin, realizando el paso al límite $\Delta T \rightarrow 0$, llegamos a la rigurosa igualdad

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}. \quad (126.3)$$

La correlación obtenida recibe el nombre de *ecuación de Clapeyron—Clausius*. Esta ecuación enlaza la derivada de la presión de equilibrio respecto de la temperatura y la diferencia de los volúmenes específicos de las fases que se hallan en equilibrio.

De acuerdo con (126.3) el signo de la derivada dp/dT depende de qué variación del volumen —aumento o disminución— está acompañada la transición de fase que transcurre con absorción de calor. Durante la evaporación de un líquido o sólido el volumen siempre aumenta, por lo que para la curva de evaporación, así como para la de sublimación, dp/dT sólo puede ser positiva: la elevación de la temperatura conduce al aumento de la presión de equilibrio.

Por regla, durante la fusión el volumen aumenta, o sea, $dp/dT > 0$: el aumento de la presión conduce a la elevación de la temperatura de fusión. No obstante, para ciertas sustancias, entre las que se halla el agua, el volumen de la fase líquida es menor que el de la sólida ($V'_2 < V'_1$)¹⁾. En tal caso, $dp/dT < 0$, el aumento de la presión es acompañado de la disminución de la temperatura de fusión. Ejerciendo sobre el hielo fuerte compresión, sin elevar la temperatura a más de 0 °C, es posible provocar la fusión.

La temperatura de transición de una modificación cristalina a otra, subirá o bajará con el crecimiento de la presión, en dependencia de cuál de las fases sólidas tiene mayor volumen específico.

§ 127. Punto triple. Diagrama de estado

Tomemos una sustancia líquida y vapor saturado, que con la primera está en equilibrio y, sin variar el volumen, extraemos de ella calor. Esta transformación será acompañada de la disminución de la temperatura de la sustancia y del correspondiente decrecimiento de la presión. Por esta causa, el punto que representa el estado de la sustancia en el diagrama (p, T) se desplaza hacia abajo por la curva de evaporación (fig. 127.1). Esto continuará hasta que

¹⁾ Como sabemos, al congelarse el agua aumenta su volumen. Por esto, el hielo tiene menor densidad que el agua.

no se alcance la temperatura de cristalización de la sustancia, correspondiente al valor de la presión. Designemos dicha temperatura por T_{tr} . Durante todo el tiempo en el que transcurre la cristalización, la temperatura y la presión quedan invariables. El calor que en tal caso se extrae es el que se desprende en el proceso de cristalización.

La temperatura T_{tr} , así como la presión de equilibrio p_{tr} que a ella corresponde, son los únicos valores de dichos parámetros con los que pueden estar en equilibrio las tres fases de la sustancia: sólida, líquida y gaseosa. El correspondiente punto en el diagrama (p, T)

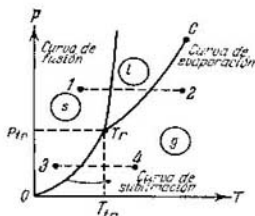


Fig. 127.1

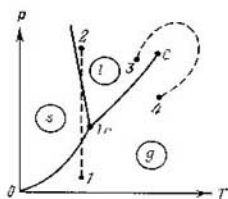


Fig. 127.2

denomínase punto triple. Así, pues, el punto triple determina las condiciones con las que pueden hallarse en equilibrio simultáneamente las tres fases de la sustancia.

Al finalizar el proceso de cristalización, las fases sólida y gaseosa se encontrarán en equilibrio. Si continuamos extrayendo calor de la sustancia, la temperatura de nuevo comenzará a disminuir. Del correspondiente modo decrecerá la presión de los vapores que están en equilibrio con la fase cristalina. El punto que caracteriza el estado de la sustancia se desplazará por la curva de sublimación.

La temperatura del punto triple es la temperatura con la que la sustancia se funde al hallarse a la presión p_{tr} . A otras presiones la temperatura de fusión será otra. La ligazón entre la presión y la temperatura de fusión estará representada por la curva de fusión que comienza en el punto triple. De este modo, el punto triple yace en la intersección de tres curvas que determinan las condiciones de equilibrio de dos fases: sólida y líquida, líquida y gaseosa y, por último, sólida y gaseosa.

En función de la correlación entre los volúmenes específicos de las fases sólida y líquida, la curva de fusión marcha como en la fig. 127.1 ($dp/dT > 0$) o bien como en la fig. 127.2 ($dp/dT < 0$).

Las curvas de fusión, evaporación y sublimación dividen el plano de coordenadas en tres regiones. A la izquierda de las curvas de

sublimación y fusión se encuentra la región de la fase sólida, entre las curvas de fusión y evaporación yace la región de los estados líquidos y, por fin, a la derecha de las curvas de evaporación y sublimación se extiende el dominio de los estados gaseosos de la sustancia. Cualquier punto en una de estas regiones representa el correspondiente estado de una fase de la sustancia (siempre tenemos en cuenta sólo los estados de equilibrio, o sea, aquellos en los que la sustancia, a condiciones invariables exteriores, puede encontrarse cuan sea quiera largo tiempo). Todo punto que yace en una de las curvas que limitan las regiones representa el estado de equilibrio de dos fases correspondientes de la sustancia. El punto triple representa el estado de equilibrio de las tres fases, de forma que en el diagrama cada

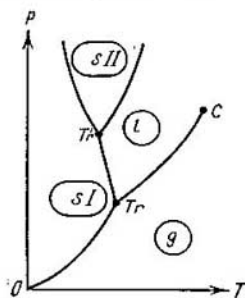


Fig. 127.3

punto muestra un determinado estado de equilibrio de la sustancia. Por esta razón, es llamado *diagrama de estado*.

El diagrama de estado de una sustancia con varias modificaciones cristalinas tiene un carácter más complicado. En la fig. 127.3 está representado un diagrama para el caso cuando es igual a dos el número de diversas modificaciones cristalinas. Aquí hay dos puntos triples. En el punto Tr se encuentran en equilibrio el líquido, el gas y la primera modificación cristalina, en el punto Tr' en equilibrio están el líquido y las dos modificaciones cristalinas.

Para cada sustancia concreta, el diagrama de estado se construye sobre la base de datos experimentales. Conociendo el diagrama de estado es posible predecir en qué estado se hallará la sustancia a diferentes condiciones (con distintos valores de p y T), así como qué transformaciones sufrirá la sustancia durante diversos procesos.

Aclaremos lo dicho en los siguientes ejemplos. Si se toma una sustancia en el estado que corresponde al punto 1 en la fig. 127.1 y efectuamos su calentamiento isobárico, la sustancia pasará la secuencia de estados representada con la recta de trazos 1—2: cristales, líquido, gas. Si esta misma sustancia se toma en el estado que muestra el punto 3 y, asimismo, calentarla de forma isobárica, la secuencia de estados (recta de trazos 3—4) será otra: los cristales se convierten en gas directamente, sin pasar por la fase líquida.

Del diagrama de estado se deduce que la fase líquida puede existir en estado de equilibrio sólo a presiones no menores que la del punto triple (eso mismo se refiere a la fase sólida II en la fig. 127.3). A presiones menores que p_{Tr} sólo se observa líquido sobreenfriado.

Para la mayoría de las sustancias ordinarias el punto triple yace mucho más abajo que la presión atmosférica, por lo que la transición de la fase sólida a la gaseosa se realiza para estas sustancias por la fase líquida intermedia. Así, por ejemplo, el punto triple del agua corresponde a una presión de 4,58 mm Hg y una temperatura de 0,0075 °C. Para el ácido carbónico el punto triple es igual a 5,11 atm (la temperatura del punto triple es de -56,6 °C). Por esta razón, a la presión atmosférica el ácido carbónico sólo puede existir en los estados sólido y gaseoso. El ácido carbónico sólido (hielo seco) se convierte en gas directamente. A la presión atmosférica la temperatura de sublimación del ácido carbónico es igual a -78 °C.

Si el volumen específico de los cristales supera el de la fase líquida, durante algunas transformaciones la conducta de la sustancia puede ser muy original. Tomemos, por ejemplo, una semejante sustancia en el estado que representa el punto *I* en la fig. 127.2 y comprimámosla de forma isotérmica. En el transcurso de tal compresión la presión crece y la transformación será mostrada en el diagrama con una recta vertical (véase la recta a trazos *I-2*). Durante la transformación la sustancia pasa la siguiente secuencia de estados: gas—cristales—estado líquido. Es evidente que semejante secuencia sólo se observa a temperaturas menores que la del punto triple.

En conclusión, cabe señalar una singularidad más del diagrama de estado. La curva de evaporación termina en el punto crítico *C*. Por esta causa, es posible la transición de la región de estados líquidos a la de estados gaseosos, realizada sin pasar por el punto crítico, sin cruzar la curva de evaporación (véase la transición 3—4 representada a trazos en la fig. 127.2). En la fig. 123.4 se muestra el aspecto de semejante transición en el diagrama (*p, V*). En este caso, la transición del estado líquido al gaseoso (y a la inversa) transcurre ininterrumpidamente, por una secuencia de estados de una fase. Indiquemos que al punto con la coordenada *T*, tomada en la curva de evaporación, en la fig. 123.4 le corresponde todo el sector horizontal de la respectiva isoterma.

La transición permanente entre los estados líquido y gaseoso es posible porque la diferencia entre ellos tiene más carácter cuantitativo que cualitativo; en particular, estos dos estados carecen de anisotropía. La transición constante del estado cristalino al líquido o gaseoso es imposible, ya que como sabemos, el rasgo característico del estado cristalino es anisotropía. La transición de un estado que tiene anisotropía a otro que no la tiene, puede realizarse sólo por salto, ya que parcialmente no se puede tener anisotropía: ésta o existe o no, la tercera posibilidad está excluida. Por este motivo, las curvas de sublimación y de fusión no pueden interrumpirse del modo que lo hace la curva de evaporación en el punto crítico. La curva de sublimación va al punto $p = 0$ y $T = 0$, la curva de fusión va al infinito.

Del mismo modo es imposible la transición constante de una modificación cristalina a otra. Diversas modificaciones cristalinas de la sustancia se distinguen por elementos de simetría propios sólo de ella. Como cierto elemento de simetría sólo puede existir o no existir, la transición de una fase sólida a otra es únicamente posible por salto. Por esto, la curva de equilibrio de dos fases sólidas, como la de evaporación, se dirige al infinito.

CINÉTICA FÍSICA

§ 128. Fenómenos de transporte

La física estadística trata los estados de equilibrio y las transformaciones reversibles (es decir, aquellas transformaciones con las que el sistema pasa por una secuencia de estados de equilibrio). La ciencia que estudia las transformaciones (procesos) que surgen al haber alteraciones del equilibrio recibe el nombre de *cinética física*.

Cuando el equilibrio se altera, el sistema tiende a retornar al estado de equilibrio. Semejante transformación se acompaña del crecimiento de la entropía y, por consiguiente, es irreversible. Esto quiere decir, que la cinética física estudia transformaciones que son irreversibles.

La violación del equilibrio se va acompañada del surgimiento de flujos de moléculas o de calor, o bien de cargas eléctricas, etc. Por esta razón, los procesos correspondientes denominanse *fenómenos de transporte*. De lo dicho más arriba se desprende que los fenómenos de transporte son transformaciones irreversibles.

Vamos a estudiar tres fenómenos de transporte: difusión, conductividad térmica y rozamiento interno o bien viscosidad, con la particularidad de que nos vamos a limitar al caso cuando las desviaciones del equilibrio no son grandes. Para empezar, escribiremos las ecuaciones empíricas de dichos procesos, aplicables a cualesquiera medios (sólidos, líquidos y gaseosos). En los siguientes párrafos se dará la deducción cinético-molecular de las indicadas ecuaciones para los gases.

Al estudiar los fenómenos de transporte tendremos que calcular la cantidad de diversas magnitudes (número de partículas, de masas, de energías, de la cantidad de movimiento) que se transporta por cierta superficie imaginaria. La cantidad de cierta magnitud que pasa por unidad de tiempo por una superficie, recibe el nombre de *flujo* de dicha magnitud. Indiquemos como ejemplo: el flujo de un líquido por la sección transversal de un tubo, el flujo de luz que pasa por el cristal de una ventana o por la ampolla de vidrio de una bombilla eléctrica, etc. Se puede considerar el flujo que pasa por una superficie de cualquier forma; en particular, la superficie puede ser cerrada.

El flujo es una magnitud algebraica escalar. El signo del flujo se determina eligiendo el sentido positivo, por ejemplo, la dirección del eje a lo largo del cual se propaga el flujo. Por regla, el sentido positivo se toma al azar. Cuando las superficies son cerradas se ha

aceptado considerar positivo un flujo que sale por la superficie al exterior, negativo, el que entra al interior.

En este capítulo consideraremos flujos que pasan por superficies planas perpendiculares al eje z . Si las partículas, la energía o la cantidad de movimiento van a ser transportadas por la superficie en dirección al eje z , consideraremos que el flujo es positivo, en el caso contrario, negativo.

La desigualdad de los valores de cierta magnitud f en el espacio, es la causa de cada fenómeno de transporte. Durante el transporte de partículas (difusión) dicha magnitud es la concentración de las partículas, el transporte de éstas transcurre en la dirección del decrecimiento de su concentración. El flujo de calor surge al haber temperaturas desiguales en distintos puntos del medio, con la particularidad de que el calor fluye en la dirección de decrecimiento de la temperatura, etc.

Para simplificar, vamos a considerar que la magnitud f , cuya falta de homogeneidad condiciona la transformación dada (concentración, temperatura, etc.), sólo es función de una sola coordenada z . Entonces, la variación de esta magnitud en el espacio será caracterizada por la derivada df/dz , que, por regla, es llamada gradiente de la magnitud f . Esta denominación no es del todo correcta: hablando en rigor, la derivada de la función escalar $f = f(z)$ por z proporciona la proyección del gradiente de la función sobre el eje z (véase (21.2)). Sin embargo, siguiendo las tradiciones, llamaremos gradiente a las magnitudes de la forma df/dz que entran en las ecuaciones de transporte.

Difusión. Recibe el nombre de difusión la nivelación espontánea de las concentraciones en las mezclas de varias sustancias diferentes (en el caso más sencillo, de dos), condicionada por el movimiento térmico de las moléculas. Este proceso se observa en los medios sólidos, líquidos y gaseosos. En el presente manual nos vamos sólo a limitar a los medios gaseosos.

Supongamos que la unidad de volumen de una mezcla gaseosa de dos componentes contiene n_1 moléculas de un gas y n_2 moléculas de otro. El número total de moléculas por unidad de volumen $n = n_1 + n_2$. La razón

$$c_i = \frac{n_i}{n}$$

se llama *concentración relativa* de las moléculas del i -ésimo género.

Vamos a suponer que por la dirección del eje z se crean gradientes de concentración dc_1/dz y dc_2/dz , con esto $dc_1/dz = -dc_2/dz$ (fig. 128.1). Entonces

$$\frac{d}{dz} (c_1 + c_2) = \frac{1}{n} \frac{d}{dz} (n_1 + n_2) = 0.$$

de modo que n y, por la tanto, p son constantes ($p = nkT$). Por esta causa no surgen flujos gasodinámicos. Pero como resultado del movimiento térmico de las moléculas se producirá el proceso de nivelación de la concentración, acompañado del transporte de la masa de cada una de las componentes en la dirección del decrecimiento de su concentración. Como se dijo más arriba, semejante proceso lleva el nombre de difusión.

De forma experimental ha sido establecido que el flujo de moléculas de i -ésimo género que pasa por la superficie S perpendicular al eje z se determina con la expresión

$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S, \quad (128.1)$$

donde D es un coeficiente de proporcionalidad, denominado *coeficiente de difusión*.

En correspondencia con (128.1), cuando $dn_i/dz > 0$ el flujo N_i será negativo; esto significa que las moléculas se transportan en dirección opuesta a la del eje z (fig. 128.2, a). Al ser $dn_i/dz < 0$ el flujo será positivo, es decir, las moléculas se transportan por la dirección del eje z (fig. 128.2, b). De este modo, el signo menos en la

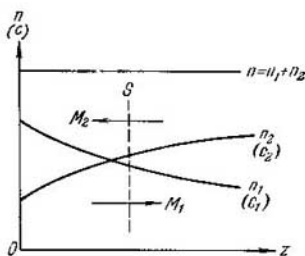


Fig. 128.1

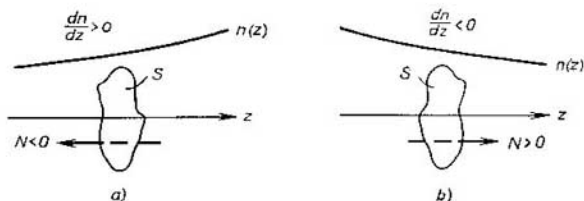


Fig. 128.2

fórmula (128.1) está motivado por el hecho de que el flujo de moléculas está dirigido en el sentido del decrecimiento de la concentración.

La dimensión del flujo de moléculas N es igual a $1/T$, la del n_i , a $1/L^3$, la del área S a L^2 , dz tiene dimensión L . Por consiguiente, el coeficiente de difusión D tiene la dimensión L^2/T .

Al multiplicar los dos miembros de la igualdad (128.1) por la masa de la molécula del i -ésimo género m_i , obtenemos la expresión

para el flujo de la masa de la i -ésima componente:

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dz} S. \quad (128.2)$$

Aquí $\rho_i = n_i m_i$ es la *densidad parcial* de la i -ésima componente; también la denominan *concentración absoluta*.

Las fórmulas (128.1) y (128.2) son las ecuaciones empíricas de la difusión. También suelen llamarse *ley de Fick*.

Conductividad térmica. La experiencia muestra que si en cierto medio (sólido, líquido o gaseoso) se crea un gradiente de temperatura a lo largo del eje z , surgirá un flujo de calor, cuya magnitud será determinada por la fórmula

$$q = -\kappa \frac{dT}{dz} S. \quad (128.3)$$

Aquí q es el flujo de calor que pasa por la superficie S perpendicular al eje z , dT/dz , el gradiente de temperatura (con mayor precisión la proyección del gradiente de temperatura sobre el eje z), κ un coeficiente de proporcionalidad que depende de las propiedades del medio, denominado *coeficiente de conductividad térmica*. La unidad de q es J/s, es decir, W (vatio). Por lo tanto, κ se mide en vatios por metro-kelvin (W/(m·K)). El signo menos en la fórmula (128.3) quiere decir que el calor se transporta en el sentido de la disminución de la temperatura. Por esta causa, los signos de q y de dT/dz son opuestos.

La (128.3) es la ecuación empírica de la conductividad térmica. También se denomina *ley de Fourier*.

Rozamiento interno. De acuerdo con la fórmula (75.4), la fuerza de rozamiento entre dos capas de líquido o de gas, es igual a

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S, \quad (128.4)$$

donde η es el *coeficiente de viscosidad*; du/dz , una magnitud que muestra con qué rapidez varía la velocidad del líquido o el gas en el sentido z , perpendicular a la dirección de movimiento de las capas (gradiente de u); S , magnitud de la superficie por la que F actúa. La ecuación (128.4) es la ecuación empírica de la viscosidad.

En correspondencia con la segunda ley de Newton, la interacción de dos capas con la fuerza F debe ser considerada como un proceso durante el cual de una capa a otra, por la unidad de tiempo, se transporta una cantidad de movimiento que por su valor es igual a F . Entonces, la ecuación (128.4) puede tener la forma

$$K = -\eta \frac{du}{dz} S, \quad (128.5)$$

donde K es la cantidad de movimiento transmitida por segundo de una capa a otra por la superficie S , es decir, el flujo de cantidad de movimiento que pasa por S .

El flujo de cantidad de movimiento K se mide en $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$. Así, pues, la unidad del coeficiente de viscosidad η es $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ (kilogramo por metro-segundo)¹⁾.

En la fórmula (128.5) el signo menos está condicionado por el hecho de que la cantidad de movimiento «fluye» en el sentido de la disminución de la velocidad u . Por esto, son opuestos los signos del flujo de la cantidad de movimiento K y de la derivada du/dz .

Recordemos que la fórmula (128.4) determina el mismo módulo de dos fuerzas que ejercen entre sí las capas, dirigidas en sentidos opuestos. Por esta causa, en (128.4) delante del segundo miembro no se puede poner el signo negativo. Además, hay que tomar el módulo de la expresión du/dz (con cualquier signo de la derivada du/dz , el módulo de la fuerza debe ser positivo).

§ 129. Longitud media del recorrido libre

Como las moléculas de gas se encuentran en movimiento térmico, ellas chocan entre sí constantemente. En lo que se refiere a las moléculas, el término «choque» no se debe entender literalmente e imaginarse este proceso de modo semejante al choque de esferas duras. Por choque de las moléculas hay que entender el proceso de interacción entre ellas, como resultado de la cual las moléculas varían el sentido de su movimiento.

En la fig. 129.1 se muestra una curva que representa la energía potencial mutua de dos moléculas como función de la distancia r entre sus centros. Examinemos con ayuda de dicha curva el proceso de aproximación (choque) de las moléculas. Mentalmente ubiquemos el centro de una de las moléculas en el origen de coordenadas mientras que suponemos que el centro de la segunda se desplaza por el eje z . Sea que la segunda molécula se mueve en dirección de la primera desde el infinito, teniendo una reserva inicial de energía cinética $\varepsilon_c = \varepsilon_1$. Al acercarse a la primera molécula, la segunda, bajo la acción de la fuerza de atracción, se moverá a creciente velo-

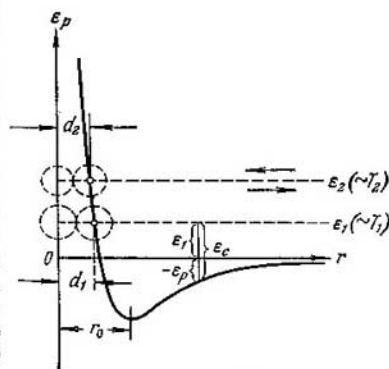


Fig. 129.1

¹⁾ La unidad de medida η puede ser representada con Pa·s (pascal-segundo).

cidad, por lo que también aumentará la energía cinética de la molécula ε_c . Sin embargo, la energía total del sistema, igual a $\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_p$, quedará invariable (el sistema de dos partículas es cerrado) e igual a ε_1 , ya que al mismo tiempo disminuye la energía potencial ε_p . Al pasar la molécula el punto con la coordenada r_0 , las fuerzas de atracción cambian por las de repulsión, por lo que la molécula, con rapidez, comienza a perder velocidad (en la región de repulsión la curva ε_p es muy abrupta). En el momento cuando la energía potencial ε_p se hace igual a la energía total del sistema ε_1 , la velocidad de la molécula se reduce a cero. En este instante tiene lugar la mayor aproximación de las moléculas. Después de la parada de la molécula, todos los fenómenos transcurren con la sucesividad inversa: primero la molécula se mueve con creciente velocidad por efecto de la fuerza de repulsión; después de pasar la distancia r_0 , la molécula entrará en la zona de acción de la fuerza de atracción, que desacelerará su movimiento y, por fin, se alejará al infinito, teniendo la reserva inicial de energía cinética ε_1 .

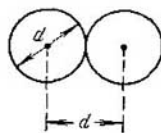


Fig. 129.2

La distancia mínima a la que al chocar se acercan los centros de dos moléculas, denominase *diámetro eficaz* de la molécula d (fig. 129.2). La magnitud

$$\sigma = \pi d^2 \quad (129.1)$$

se llama *sección eficaz* de la molécula.

En la fig. 129.1 vemos que cuando la molécula inicia su movimiento desde el infinito, teniendo mayor reserva de energía, la distancia mínima a la que se acercan los centros de las moléculas, resulta menor (comp. d_1 y d_2 en la figura). Así, pues, el diámetro eficaz de las moléculas depende de su energía y, por consiguiente, también de la temperatura. Al aumentar la temperatura disminuye el diámetro eficaz de las moléculas.

Por término medio, por segundo la molécula pasa un recorrido igual a la velocidad media $\langle v \rangle$. Si una molécula sufre por segundo un promedio de ν choques, la longitud media del recorrido libre

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu}. \quad (129.2)$$

Para calcular el número medio de choques ν , supongamos primero que todas las moléculas, salvo la dada, están quietas en sus lugares. Observemos el movimiento de la molécula que hemos elegido. Después de chocar contra una de las moléculas inmóviles, la nuestra volará de modo rectilíneo hasta chocar con otra de las moléculas inmóviles (fig. 129.3). Este choque se producirá si el centro de la molécula inmóvil se encuentra en la recta, a lo largo de la cual vuela la molécula, a una distancia menor que el diámetro eficaz d de ésta.

Como resultado del choque, la molécula variará el sentido de su movimiento, después se moverá cierto tiempo de manera rectilínea, hasta que en su recorrido no tropiece con una molécula cuyo centro se encuentre en los límites del cilindro de radio d , mostrado en la fig. 129.3.

Por segundo la molécula pasa un recorrido igual a $\langle v \rangle$. El número de choques con las moléculas inmóviles que se producen durante este tiempo, es igual al número de moléculas cuyos centros se encuentran

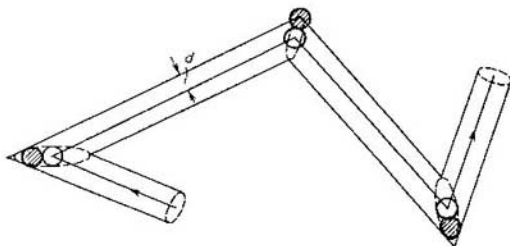


Fig. 129.3

en el interior del cilindro quebrado de longitud $\langle v \rangle$ y radio d . Más adelante será mostrado que la longitud media del recorrido libre es mucho mayor que el diámetro eficaz d de la molécula. Por esto, el volumen del cilindro puede considerarse igual a $\pi d^2 \langle v \rangle$. Multiplicando este volumen por el número de moléculas en la unidad de volumen n , se obtiene el número medio de choques por segundo de la molécula en movimiento con las inmóviles

$$v' = \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (129.3)$$

En realidad, todas las moléculas están en movimiento, por lo que el número de choques se determina por la velocidad media de movimiento de las moléculas, unas respecto de otras, y no por la velocidad media $\langle v \rangle$ de las moléculas en relación con las paredes del recipiente. La velocidad relativa de dos moléculas tomadas al azar

$$v_{rel} = v_2 - v_1.$$

Elevando al cuadrado esta correlación, hallamos

$$v_{rel}^2 = (v_2 - v_1)^2 = v_2^2 + v_1^2 - 2v_1v_2$$

(hemos hecho uso de que $v^2 = v^2$). El valor medio de la suma de varias magnitudes es igual a la suma de los valores medios de las magnitudes que se suman. Por esto,

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2 \langle v_1 v_2 \rangle.$$

Son independientes estadísticamente aquellos acontecimientos que consisten en que la primera molécula tiene la velocidad v_1 y la segunda, v_2 . Por esta causa, $\langle v_1 v_2 \rangle = \langle v_1 \rangle \langle v_2 \rangle$. Para un gas en equilibrio, cada uno de los factores es nulo. De forma que

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$$

(el valor medio del cuadrado de la velocidad de todas las moléculas es el mismo e igual a $\langle v^2 \rangle$). El resultado obtenido quiere decir que $v_{rel.c.m.} = \sqrt{2} v_{c.m.}$. Las velocidades cuadráticas medias son proporcionales a las medias aritméticas. Así, pues,

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Sustituyendo en la fórmula (129.3) $\langle v \rangle$ por $\langle v_{rel} \rangle$, obtenemos la siguiente expresión para el número medio de choques por segundo

$$\nu = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (129.4)$$

Poniendo este valor de ν en (129.2), hallamos la siguiente fórmula para la longitud media del recorrido libre:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (129.5)$$

Sustituyendo de acuerdo con (129.1) πd^2 por σ , a la fórmula se le puede dar el siguiente aspecto

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}. \quad (129.6)$$

A temperatura constante n es proporcional a p . De forma que la longitud media del recorrido libre es razón inversa de la presión:

$$\lambda \sim \frac{1}{p}. \quad (129.7)$$

Ya fue indicado más arriba que el diámetro eficaz de las moléculas decrece con la temperatura. De acuerdo con esto, al elevar la temperatura aumenta la longitud del recorrido libre.

Apreciemos la magnitud de la longitud del recorrido libre y el número medio de choques por segundo. En el § 80 establecimos que las moléculas tienen dimensiones del orden de varios angström. Con esto, el diámetro eficaz de la molécula es igual a 2 \AA , es decir, $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. A condiciones normales (o sea, 0°C y $p = 1 \text{ atm}$) un mol de gas ocupa un volumen de $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. El número de moléculas por unidad de volumen, a estas condiciones, es igual a $6 \times 10^{23} : 22,4 \cdot 10^{-3} \approx 3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Poniendo estas cifras en la fórmula (129.5), obtenemos

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

A una presión de 10^{-3} mm Hg (lo que corresponde, aproximadamente, a 10^{-6} atm), λ será de un orden de 10 cm. Si el recipiente tiene dimensiones de un orden de varios centímetros, a semejante presión las moléculas se moverán de pared a pared sin chocar, prácticamente, entre sí. A una presión de 10^{-6} mm Hg, λ alcanza una magnitud del orden de decenas de metros.

Al deducir la fórmula (129.3) supusimos que λ era mucho mayor que d . Ahora ya podemos cerciorarnos de la justeza de dicha suposición. En efecto, de la apreciación realizada, se desprende que a condiciones normales la razón entre λ y d constituye unos $2 \cdot 10^{-5}$: $2 \cdot 10^{-10} = 10^5$.

El número de choques por segundo puede ser obtenido dividiendo la velocidad media (v) de las moléculas por λ . En el § 98 obtuvimos para el oxígeno un valor de $\langle v \rangle$ de un orden de 500 m/s. Al dividir esta magnitud por $\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$ m, para el número de choques por segundo hallamos un valor igual a $2,5 \cdot 10^9$ s $^{-1}$. De este modo, a condiciones normales, el número de choques constituye varios miles de millones por segundo. Al disminuir la presión el número de choques decrece, variándose de forma proporcional a p (véase (129.7)).

§ 130. Difusión en los gases

Intentemos hallar las ecuaciones de difusión partiendo de nociones cinético-moleculares. Para simplificar el problema, vamos a considerar que las moléculas de las dos componentes poco se diferencian por su masa ($m_1 \approx m_2 \approx m$) y tienen secciones eficaces prácticamente iguales ($\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$). En tal caso, a las moléculas de las dos componentes se les puede atribuir igual velocidad media de movimiento térmico (v) y calcular la longitud media del recorrido libre con la fórmula

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n},$$

donde $n = n_1 + n_2$.

Es fácil comprender que el proceso de difusión en los gases transcurrirá con tanta mayor intensidad, cuanto más rápido sea el movimiento de las moléculas (mientras mayor sea $\langle v \rangle$), así como mientras sean más raros los choques entre ellas (es decir, mientras mayor sea la longitud del recorrido libre λ). Por consiguiente, es de esperar que el coeficiente de difusión D debe ser proporcional al producto $\langle v \rangle \lambda$. Esto concuerda con la dimensión de D , igual a L^2/T , lo que ya fue indicado en el § 128.

Comencemos los cálculos. Supongamos que la variación de la concentración de la primera componente a lo largo del eje z se describe con la fórmula $n_1 = n_1(z)$. Designemos con N'_1 el número de moléculas de la primera componente que vuelan por segundo por

el área S en la dirección del eje z ; con N_1' , ese mismo número para la dirección opuesta del eje z (fig. 130.1)¹⁾. La diferencia de estos números nos da el flujo de las moléculas de la primera componente N_1 que pasa por S :

$$N_1 = N_1' - N_1'' \quad (130.1)$$

Vamos a partir del concepto simplificado, según el cual las moléculas se mueven a lo largo de tres direcciones perpendiculares entre sí y que coinciden con los ejes x , y , z (los ejes x e y son paralelos al área S). En tal caso, de acuerdo con (95.7), el número de las moléculas

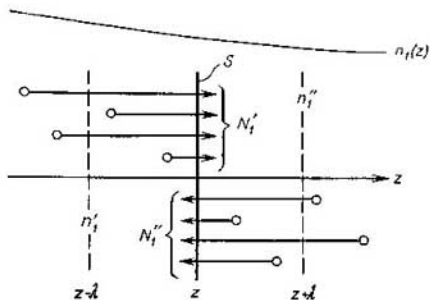


Fig. 130.1

que pasan por segundo por el área unitaria en una dirección es igual a $\frac{1}{6} n \langle v \rangle$. Por lo tanto, los números N_1' y N_1'' pueden ser representados en la forma

$$N_1' = \frac{1}{6} n_1' \langle v \rangle S, \quad N_1'' = \frac{1}{6} n_1'' \langle v \rangle S, \quad (130.2)$$

donde n_1' es la concentración «eficaz» de las moléculas de la primera componente a la izquierda de S ; n_1'' , la concentración «eficaz» de las moléculas de la primera componente a la derecha de S .

A través de la superficie S volarán las moléculas que han tenido el último choque a diversas distancias de S . Sin embargo, por término medio, el último choque se produce a una distancia de S igual a la longitud media del recorrido libre λ . Por eso, es razonable tomar en calidad de n_1' el valor $n_1(z - \lambda)$ y como n_1'' , el valor $n_1(z + \lambda)$ (véase la fig. 130.1). Entonces, tomando en consideración (130.1)

¹⁾ La fig. 130.1 se ha trazado de modo que las moléculas N_1' vuelan por la mitad superior del área S , mientras que las moléculas N_1'' , por la inferior. En realidad los dos conjuntos de moléculas están distribuidos por toda la superficie S .

y (130.2), podemos escribir que

$$N_1 = \frac{1}{3} \langle v \rangle S [n_1(z - \lambda) - n_1(z + \lambda)]. \quad (130.3)$$

Como λ es una magnitud muy pequeña, la diferencia de los valores de las funciones $n_1(z)$, que en la fórmula (130.3) están entre corchetes, puede ser presentada en la forma¹⁾

$$n_1(z - \lambda) - n_1(z + \lambda) = -\frac{dn_1}{dz} 2\lambda. \quad (130.4)$$

Poniendo esta expresión en (130.3), hallamos que

$$N_1 = -\left(\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda\right) \frac{dn_1}{dz} S. \quad (130.5)$$

La comparación de la expresión (130.5) con la fórmula (128.1) nos muestra que partiendo de nociones cinético-moleculares, se puede no sólo llegar a una correcta dependencia entre N_1 y dn_1/dz , sino que también obtener la expresión para el coeficiente de difusión D . Dicha expresión tiene la forma

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda. \quad (130.6)$$

Un cálculo más riguroso nos conduce a esta misma fórmula, pero con un coeficiente numérico algo distinto.

Cabe indicar que, como suponíamos, el coeficiente de difusión resulta ser proporcional al producto $\langle v \rangle \lambda$.

La deducción que nos ha llevado a la fórmula (130.5) es aplicable en igual grado para las dos componentes de la mezcla. Por consiguiente, el coeficiente de difusión tiene igual valor para las dos componentes.

Investiguemos la expresión para el coeficiente de difusión D que hemos hallado. Poniendo en (130.6) las expresiones para $\langle v \rangle$ y λ , obtenemos

$$D \approx \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (130.7)$$

De (130.7) se deduce que el coeficiente de difusión es razón inversa del número de moléculas por unidad de volumen y, por consiguiente, también de la presión p :

$$D \approx \frac{1}{p}.$$

¹⁾ La fórmula (130.4) es justa a condición de que la variación de n_1 por la longitud del recorrido libre es mucho menor que la propia n_1 ($\frac{dn_1}{dz} \lambda \ll n_1$). Esta condición nos proporciona el criterio de la pequeñez de las desviaciones del equilibrio (cuarto párrafo del § 128).

Esta desviación también atañe a las fórmulas análogas de los siguientes párrafos. Por ejemplo, la fórmula (131.4) es justa a condición de que $\frac{dT}{dz} \lambda \ll T$.

Al subir la temperatura, D crece, aproximadamente, como \sqrt{T} (recordemos que σ depende de T en pequeño grado).

Hemos supuesto, que las masas y las secciones eficaces de las moléculas de las dos componentes son iguales. Por esta causa, (130.6) es, en esencia, de por sí la expresión para el coeficiente de autodifusión, es decir, para la difusión de las moléculas de cierto gas en un medio de moléculas de este mismo gas. El fenómeno de autodifusión podría ser observado marcando de algún modo parte de las moléculas de un gas homogéneo. En semejante caso, si la concentración de las moléculas marcadas y las moléculas que no lo están no fuera constante, en el gas surgirían flujos al encuentro de diferente género de moléculas, con la particularidad de que la magnitud de los flujos podría ser definida con la fórmula (130.5). En la práctica, la autodifusión puede ser investigada aplicando el método de los átomos marcados. Este método consiste en el empleo de mezclas de isótopos, es decir, diversidades de los átomos de un mismo elemento químico que, por ejemplo, se distinguen entre sí porque una diversidad de los átomos es radiactiva, mientras que la otra, estable.

Cuando las moléculas de las dos componentes de la mezcla no son iguales por su masa y sección eficaz, el coeficiente de difusión se determina con ayuda de la expresión

$$D_{12} = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi kT}{2\mu_{12}} \right)^{1/2} \frac{1}{n\sigma_{12}},$$

donde

$$\mu_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2), \quad \sigma_{12} = \pi [(d_1 + d_2)/2]^2,$$

n es el número de moléculas por unidad de volumen de la mezcla gaseosa (m_i y d_i son la masa y el diámetro eficaz de las moléculas de la i -ésima componente).

§ 131. Conductividad térmica de los gases

Calculemos el flujo de calor en un gas, partiendo de las nociones cinético-moleculares. Si en diversos lugares la temperatura del gas es diferente, la energía media de las moléculas en dichos lugares será también distinta. Cuando a causa del movimiento térmico las moléculas se desplazan de un lugar a otro, ellas transportan la energía que han acumulado. Este transporte de energía condiciona el proceso de conductividad térmica.

Antes de iniciar los cálculos, intentemos aclarar qué factores pueden influenciar sobre la capacidad de los gases de conducir calor. Es fácil comprender que, además de los factores que determinan la velocidad de la difusión, es decir, la velocidad media de las moléculas (\bar{v}) y la longitud del recorrido libre λ , la cantidad de energía transportada por las moléculas debe depender de la capacidad de

acumular energía que éstas poseen, o sea, de la capacidad calorífica del gas.

Consideremos un gas en el que, por uno o por otro procedimiento, se mantiene el gradiente de temperatura a lo largo de una dirección que designaremos con la letra z . Representémosnos mentalmente un área S perpendicular a dicha dirección (fig. 131.1).

Partiendo de representaciones simplificadas, vamos a considerar que la cantidad de moléculas que por segundo pasan por el área S en cada dirección (de izquierda a derecha y de derecha a izquierda), es igual a

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S. \quad (131.1)$$

A presión constante n depende de la temperatura ($p = nkT$), $\langle v \rangle$ también varía con ella. Por este motivo, al parecer, para hallar el número de moléculas que de izquierda a derecha vuelan por S , deberíamos poner en la fórmula (131.1) los valores de n y $\langle v \rangle$, correspondientes a una misma temperatura, mientras que para obtener el número de moléculas que vuelan de derecha a izquierda, los valores de n y $\langle v \rangle$ correspondientes a otra temperatura. No obstante, los números de moléculas que pasan por el área S en direcciones al encuentro, no pueden ser diferentes. Si esos números no fuesen iguales, además del flujo de calor que pasa por el área S , sería observado un flujo de sustancia, transcurriría el desplazamiento del gas de una parte del espacio a otra. Pero suponemos que salvo el transporte de calor, en el gas no se producen ningunos otros procesos. Por esta causa, el número de moléculas que vuelan por S en cada una de las direcciones, será calculado por la fórmula (131.1), tomando para n y $\langle v \rangle$ sus valores en la sección S .

Cabe indicar, que como $n = p/kT \propto p/T$, mientras que $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$, la constancia del producto $n \langle v \rangle$ señala la constancia de la expresión

$$\frac{p}{T} \sqrt{T} = \frac{p}{\sqrt{T}}.$$

Por lo tanto, con el fin de que no se observe flujo de moléculas habiendo gradiente de temperatura, es preciso que a lo largo del eje z la presión varíe de modo proporcional a \sqrt{T} .

Al calcular el flujo de calor vamos a partir de la suposición de que cada molécula porta una energía $\epsilon = \frac{i}{2} kT$, que corresponde a la

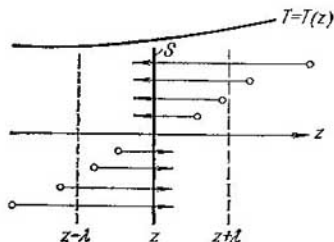


Fig. 131.1

temperatura en aquel lugar donde se produjo su último choque con otra molécula. Por término medio, este choque se produce a una distancia de S igual a la longitud media del recorrido libre λ (véase la fig. 131.1). Por eso, a las moléculas que vuelan en la dirección del eje z debe atribuírseles una energía $\langle \varepsilon_1 \rangle$ que corresponde a la temperatura $T_1 = T(z - \lambda)$, es decir, a la del plano $(z - \lambda)$, en lo que se refiere a las moléculas que vuelan en la dirección opuesta, la energía $\langle \varepsilon_2 \rangle$ que corresponde a la temperatura $T_2 = T(z + \lambda)$ (z es la coordenada del plano S).

De acuerdo con lo dicho, para un flujo de calor que pasa por el área S por el sentido positivo del eje z , obtenemos la siguiente expresión

$$q = N (\langle \varepsilon_1 \rangle - \langle \varepsilon_2 \rangle),$$

donde N se determina por la fórmula (131.1). Poniendo los valores de N , $\langle \varepsilon_1 \rangle$ y $\langle \varepsilon_2 \rangle$, hallamos

$$q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \left(\frac{i}{2} k T_1 - \frac{i}{2} k T_2 \right) = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \frac{i}{2} k (T_1 - T_2). \quad (131.2)$$

La diferencia $T_1 - T_2$ es igual a

$$T(z - \lambda) - T(z + \lambda) = -\frac{dT}{dz} 2\lambda \quad (131.3)$$

(hemos tomado en consideración la pequeñez de λ). Aquí, dT/dz es una derivada de T por z en el lugar donde se halla el plano S .

Teniendo en cuenta (131.3), a la fórmula (131.2) se le puede dar la forma

$$q = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle S \frac{i}{2} k \frac{dT}{dz} 2\lambda = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \left(\frac{i}{2} kn \right) \frac{dT}{dz} S. \quad (131.4)$$

Comparando esta fórmula con (128.3), para el coeficiente de conductividad térmica obtenemos la siguiente expresión:

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \left(\frac{i}{2} kn \right). \quad (131.5)$$

Recordemos que la expresión $\frac{i}{2} R = \frac{i}{2} k N_A$ determina la capacidad calorífica con volumen constante C_V de un mol de gas, es decir, la cantidad de gas que contiene N_A moléculas. De manera análoga, la expresión $\frac{i}{2} kn$ es la capacidad calorífica de la cantidad de gas que contiene n moléculas, o sea, la capacidad calorífica de la unidad de volumen de un gas. Esta capacidad calorífica puede ser hallada multiplicando el calor específico c_V (capacidad calorífica de la unidad de masa) por la masa de la unidad de volumen, es decir, por la densidad del gas ρ . Así, pues,

$$\frac{i}{2} kn = \rho c_V. \quad (131.6)$$

Poniendo (131.6) en la fórmula (131.5), llegamos a la expresión definitiva para el coeficiente de conductividad térmica de un gas:

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_V. \quad (131.7)$$

Como habíamos previsto, el coeficiente de conductividad térmica ha resultado ser proporcional a $\langle v \rangle$, λ y a la capacidad calorífica del gas ρc_V . Un cálculo más riguroso nos conduce a una expresión semejante para κ , pero con un coeficiente numérico algo diferente.

Aclaremos la dependencia entre κ y las magnitudes que caracterizan las moléculas y los parámetros de estado de un gas. Teniendo en cuenta que $\langle v \rangle$ es proporcional a $\sqrt{T/m}$, λ a $1/n\sigma$ y ρc_V , a in (véase (131.6)), hallamos

$$\kappa \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n\sigma} \cdot in = \frac{i}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}. \quad (131.8)$$

De (131.8) se deduce que, a diferencia del coeficiente de difusión el de conductividad térmica de un gas no depende del número de moléculas por unidad de volumen y, por consiguiente, de la presión ($p = nkT$). Las siguientes causas condicionan este hecho. Al disminuir la presión se reduce n , es decir, la cantidad de moléculas que toman parte en el transporte de energía. Al mismo tiempo, crece λ y, asimismo, la diferencia entre las energías que transporta cada molécula en sentidos opuestos. En total, resulta que la cantidad de energía transportada por las moléculas con el gradiente dado de temperatura no depende de la presión. Esto es justo sólo mientras que λ es pequeña en comparación con la distancia entre las superficies que intercambian calor a cuenta de la capacidad calorífica del gas que hay entre ellas (por ejemplo, la comparación con las dimensiones de la holgura entre las ampollas interior y exterior de un termo de vidrio). A medida que esta condición deja de cumplirse, la conductividad térmica comienza a depender en creciente grado de la presión, disminuyendo al reducirse ésta. Con λ que supera la distancia entre las superficies, el recorrido de las moléculas se determina por la magnitud de esta distancia y deja de depender de la presión. En lo que se refiere al número de moléculas por unidad de volumen, al disminuir la presión continúa reduciéndose, por lo que también decrece κ .

Al subir la temperatura, el coeficiente de conductividad térmica crece con un poco de mayor rapidez que \sqrt{T} . Esto está motivado por el hecho de que la sección eficaz σ depende ligeramente de T (véase el § 129).

§ 132. Viscosidad de los gases

Con el fin de comprender el origen de las fuerzas de rozamiento interno consideremos dos capas de gas de cierto grosor Δz , que hacen contacto entre sí. Supongamos que las capas se mueven a distintas velocidades u_1 y u_2 (fig. 132.1). Cada molécula de gas toma parte en dos movimientos: en el caótico térmico, cuya velocidad media es igual a $\langle v \rangle$ y en el movimiento regular (ordenado) a velocidad u , mucho menor que $\langle v \rangle$.

Sea que en cierto momento de tiempo las capas posean cantidad de movimiento K_1 y K_2 . Estas no pueden quedar invariables, ya

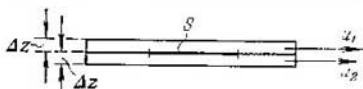


Fig. 132.1

que a causa del movimiento térmico transcurre una constante transición de las moléculas de una capa a otra. De acuerdo con representaciones simplificadas, la cantidad de moléculas que pasan por el área S por segundo de una capa a otra, se define con la expresión

$$N = \frac{1}{8} n \langle v \rangle S \quad (132.1)$$

(podemos despreciar la insignificante influencia del movimiento regular sobre el valor de la velocidad de las moléculas).

Después de penetrar en otra capa, la molécula choca con las moléculas de esta capa, a causa de lo cual ella o cede el exceso de su cantidad de movimiento a otras moléculas (si la molécula llegó de la capa que se mueve a mayor velocidad), o bien aumenta su cantidad de movimiento a cuenta de otras moléculas (si llegó de la capa que se mueve a menor velocidad). Como resultado, la cantidad de movimiento de la capa que se mueve con mayor rapidez decrece, la de la capa que se mueve con menor rapidez, crece. De este modo, las capas se comportan de tal manera como si a la primera capa (cuya velocidad es mayor) estuviera aplicada una fuerza que frena su movimiento, mientras que a la segunda capa (cuya velocidad es menor), una fuerza igual en magnitud que acelera su movimiento.

Por el área S , que yace en el límite de separación de las capas, representadas en la fig. 132.1, en la dirección de la primera capa a la segunda, se transporta una cantidad de movimiento

$$K = N (mu_1 - mu_2)$$

(m es la masa de la molécula). La sustitución de la expresión (132.1) para N , proporciona

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m (u_1 - u_2). \quad (132.2)$$

En un flujo real de gas, al pasar por el límite de separación de dos capas la velocidad varía no a saltos, sino que ininterrumpidamente, de acuerdo con la ley $u = u(z)$ (fig. 132.2). Vamos a considerar que cada molécula que vuela por la superficie S , porta una cantidad de movimiento mu que se determina por el valor de la velocidad u en el lugar donde se produjo el último choque de la molécula. Moléculas aisladas sufren el último choque a las más distintas distancias de S . Por término medio, este choque se produce a una distancia igual a la longitud del recorrido libre λ . Por eso, a las moléculas que vuelan en la dirección del eje z les atribuiremos un valor de la velocidad $u_1 = u(z - \lambda)$, mientras que a las moléculas que vuelan en sentido opuesto, $u_2 = u(z + \lambda)$. Poniendo estos valores en (132.2) obtenemos la expresión de la cantidad de movimiento para el flujo en la dirección del eje z

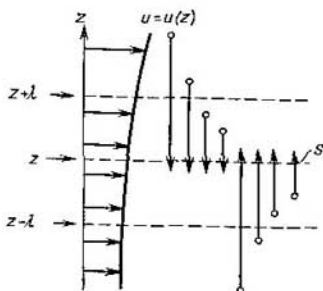


Fig. 132.2

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m [u(z - \lambda) - u(z + \lambda)] = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle S m \frac{du}{dz} 2\lambda$$

(comp. con (131.4)). Tomando en consideración que el producto nm es igual a la densidad del gas ρ , podemos escribir

$$K = -\left(\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho\right) \frac{du}{dz} S.$$

La comparación con la fórmula (128.5) proporciona la expresión para el coeficiente de viscosidad:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho. \quad (132.3)$$

Un cálculo más riguroso conduce a esa misma expresión, pero con un coeficiente numérico algo diferente.

De (132.3) se deduce que de modo semejante a D y κ , el coeficiente de viscosidad es proporcional a $\langle v \rangle$ y λ . Además, es proporcional a la densidad del gas ρ , o sea, a la magnitud que caracteriza la capacidad del gas de «acumular» cantidad de movimiento: a la veloci-

dad prefijada u , la cantidad de movimiento del volumen de gas será tanto mayor, cuanto mayor sea ρ (recordemos que el coeficiente de conductividad térmica es proporcional a la capacidad calorífica del gas).

Teniendo en cuenta las expresiones para las magnitudes que entran en (132.3), es posible escribir que

$$\eta \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n\sigma} \cdot nm = \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}.$$

De aquí sigue que lo mismo que κ , el coeficiente de viscosidad no depende de la presión. Esta afirmación es válida mientras que λ es pequeña en comparación con las dimensiones de la holgura por la que fluye el gas (por ejemplo, en comparación con el diámetro del tubo). A medida que esta condición deja de cumplirse, la viscosidad comienza a depender en grado creciente de la presión, disminuyendo al reducirse ésta. La dependencia de η de la temperatura es la misma que para D y κ .

§ 133. Gases ultraenrarecidos

Cuando la longitud del recorrido libre de las moléculas supera las dimensiones lineales del recipiente, se dice que en él hay vacío. En semejante caso, el gas recibe el nombre de *ultraenrarecido*. Aunque decimos «vacío», el gas ultraenrarecido contiene en la unidad de volumen gran número de moléculas. Por ejemplo, a una presión de 10^{-6} mm Hg en 1 m^3 se hallan, aproximadamente, 10^{16} moléculas. Más aún, en muy diminutos poros el estado que determinamos como vacío, puede ser también alcanzado a presión atmosférica.

La conducta de los gases ultraenrarecidos se distingue por una serie de singularidades. En condiciones de vacío no podemos hablar de la presión de una parte del gas sobre otra. A condiciones normales, las moléculas chocan frecuentemente entre sí. Por esto, por cualquier superficie con la que es posible mentalmente dividir el gas en dos partes, transcurrirá intercambio de cantidad de movimiento entre las moléculas y, por consiguiente, una parte del gas ejercerá por la superficie de separación una presión p sobre la segunda parte. Al haber vacío, las moléculas sólo intercambian la cantidad de movimiento con las paredes del recipiente, de forma que sólo tiene sentido la noción de presión del gas contra la pared. Tampoco existe el rozamiento interno del gas. No obstante, un cuerpo que se mueve por un gas ultraenrarecido, sufrirá el efecto de las fuerzas de rozamiento, condicionado por el hecho de que las moléculas al chocar con el cuerpo harán variar su cantidad de movimiento. Examinemos este problema con más detalle.

Sea que por un gas ultraenrarecido se mueven dos láminas paralelas entre sí (fig. 133.1). Las velocidades de las láminas son u_1 y u_2 . La interacción entre la molécula y la lámina en el momento del choque, conduce a que la molécula, al botar de la lámina, tenga, además de la velocidad térmica, una componente igual en magnitud y sentido a la velocidad de la lámina.

Por segundo, contra la unidad de superficie de la lámina superior, chocarán $\frac{1}{6}\langle n \rangle v$ moléculas que poseen una componente de la velocidad u_2 , adquirida durante el choque anterior contra la lámina inferior. Cada una de estas moléculas porta una componente de la cantidad de movimiento mu_2 . Después de reflejarse de la lámina superior, las moléculas tienen una componente de la cantidad de movimiento mu_1 . Por consiguiente, el choque de cada molécula contra la lámina superior conduce a la disminución de su cantidad

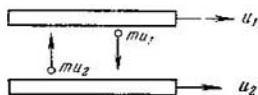


Fig. 133.1

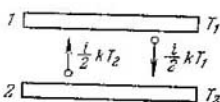


Fig. 133.2

de movimiento en una magnitud $m(u_1 - u_2)$. La variación de la cantidad de movimiento por la unidad de tiempo, reducida a la unidad de superficie de la lámina, será

$$\frac{1}{6} n \langle v \rangle m (u_1 - u_2).$$

Esta variación es igual a la fuerza que actúa sobre la unidad de superficie de la lámina

$$F = \frac{1}{6} \rho \langle v \rangle (u_1 - u_2), \quad (133.1)$$

(hemos sustituido nm por ρ). Una fuerza igual en magnitud, pero de sentido opuesto, está ejercida sobre la unidad de superficie de la lámina inferior.

Es natural que el coeficiente de proporcionalidad entre la fuerza de rozamiento y la diferencia de velocidades de las láminas sea llamado coeficiente de viscosidad. De (133.1) sigue que dicho coeficiente es igual a $\frac{1}{6}\rho\langle v \rangle$, es decir, es proporcional a la densidad del gas y, por consiguiente, también a la presión del gas sobre la lámina y las paredes del recipiente (para esta presión se conserva la expresión $p = nkT$).

Tratemos ahora el problema de la transmisión del calor por el gas en el vacío. Consideremos dos láminas a temperaturas T_1 y T_2 , entre las que está comprendido un gas ultraenrarecido (fig. 133.2).

Si el carácter del choque de una molécula contra la superficie de un sólido fuera perfectamente elástico, las moléculas botarían de la lámina a la misma en magnitud velocidad (y, por lo tanto, energía) que tenían antes del choque. Como resultado, las moléculas no podrían transportar energía de una lámina a otra. Pero semejante conclusión contradice la experiencia. Así, pues, la interacción entre la pared y la molécula que contra ella choca, no tiene carácter de choque elástico. En realidad se ejecuta del modo siguiente: al chocar contra la pared, parece como si la molécula se pegara en ella para un corto tiempo, después de lo cual abandona la pared en dirección enteramente arbitraria a una velocidad cuya magnitud, por término medio, corresponde a la temperatura de la pared¹⁾.

Dirijámonos de nuevo a la fig. 133.2. Cada una de las $\frac{1}{6}n\langle v \rangle S$ moléculas que chocan por segundo contra la lámina superior, aporta consigo una energía $\frac{1}{2}kT_2$ y se lleva una energía igual a $\frac{1}{2}kT_1$. Por lo tanto, cada choque de la molécula con la lámina conduce a que la lámina pierda una energía $\frac{1}{2}k(T_1 - T_2)$. Esta misma cantidad de energía recibe la segunda lámina después de cada choque. Así, pues, la cantidad de energía que transportan por segundo las moléculas de una lámina a otra, será

$$q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) S.$$

Multiplicando y dividiendo esta expresión por mN_A , hallamos

$$q = \frac{1}{6} \rho \langle v \rangle c_V (T_1 - T_2) S. \quad (133.2)$$

El coeficiente de conductividad térmica, igual a $\frac{1}{6}\rho \langle v \rangle c_V$ es en un gas ultraenrarecido proporcional a la densidad del gas. De forma que la transmisión de calor de una pared a otra disminuirá al aumentar la presión, mientras que, a condiciones normales, la conductividad térmica de un gas, como hemos visto, no depende de la presión.

§ 134. Efusión

Consideremos un recipiente que contiene un gas ultraenrarecido, dividido en dos partes por un tabique en el que hay un agujero (fig. 134.1.) Si las dimensiones del agujero son menores que la longitud del recorrido libre de las moléculas, éstas volarán por el agujero

¹⁾ Cabe señalar que semejante precisión del carácter de la interacción de las moléculas con la pared no influye sobre los resultados obtenidos en el § 98 al calcular la presión. Si la temperatura del gas y de la pared es igual, las moléculas abandonarán la pared a la misma velocidad media que la que tenían al chocar con la pared, de forma que la variación de la cantidad de movimiento de las moléculas, a consecuencia del choque, será, por término medio, igual que con un choque perfectamente elástico.

ro una a una, sin chocar entre sí. La salida de un gas por un agujero en semejantes condiciones recibe el nombre de *efusión*.

Durante la efusión se observa una serie de curiosos fenómenos, dos de los cuales vamos a examinar aquí. Con el fin de simplificar los razonamientos supondremos que el enrarecimiento del gas en el recipiente es tan grande que la longitud del recorrido libre supera las dimensiones lineales del recipiente. De forma que al pasar por el agujero las moléculas se moverán por trayectorias rectilíneas hasta el momento cuando alcancen las paredes del recipiente.

Efusión térmica. Sea que en las paredes de las dos partes del recipiente se mantienen diferentes temperaturas T_1 y T_2 (fig. 134.2).



Fig. 134.1

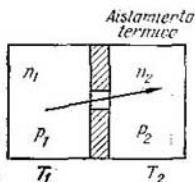


Fig. 134.2

Cuando la longitud del recorrido libre λ es mucho menor que el diámetro del orificio d ($\lambda \ll d$), la condición de equilibrio del gas, comprendido en el recipiente, será la igualdad de presiones p_1 y p_2 . Como la presión es igual a nkT , el número de moléculas por unidad de volumen y, por consiguiente, la densidad del gas en ambas partes del recipiente se hallarán, en tal caso, en razón inversa al cociente de las temperaturas:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (134.1)$$

Las condiciones de equilibrio de un gas ultraenrarecido ($\lambda \gg d$) serán otras. Un estado que queda invariable con el tiempo (estacionario) se establecerá, si el número de moléculas que por segundo pasa por el agujero de la primera parte del recipiente a la segunda es igual al número de moléculas que pasa por el agujero en dirección inversa. Ya que el número de moléculas que pasa por el agujero es proporcional a $n \langle v \rangle$, la condición de equilibrio tiene la forma

$$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle.$$

La velocidad media $\langle v \rangle$ es proporcional a \sqrt{T} . Por esta razón, podemos escribir¹⁾ que

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (134.2)$$

¹⁾ De acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, consideraremos que la molécula, después de chocar contra la pared del recipiente, bota de ella a una velocidad correspondiente a la temperatura de la pared.

Así, pues, la razón de las densidades del gas resulta ser diferente que a condiciones normales (véase (134.1)).

Tomando en consideración (134.2), obtenemos para la presión

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 k T_1}{n_2 k T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

A diferencia de las condiciones normales, cuando observamos el equilibrio durante la igualdad de las presiones en ambas partes del recipiente, al haber vacío la presión es mayor en aquella parte del recipiente donde es mayor la temperatura de las paredes.

Efusión isotérmica al encuentro de dos gases. Estudiemos el caso cuando la temperatura del recipiente es igual por doquier. Cerremos

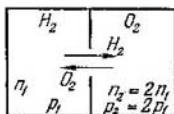


Fig. 134.3

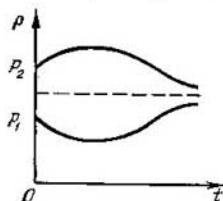


Fig. 134.4

el agujero en el tabique, después de lo cual rellenemos las partes derecha e izquierda del recipiente de diferentes gases, cuyas moléculas se distinguen en alto grado por sus masas. Para mayor precisión, tomemos en la parte izquierda hidrógeno ($M_r = 2$) y en la derecha, oxígeno ($M_r = 32$), o sea la presión p_1 del hidrógeno 2 veces menor que la del oxígeno p_2 . Por lo tanto, la concentración de las moléculas de oxígeno supera dos veces la concentración de las moléculas de hidrógeno: $n_2 = 2n_1$. Las propias presiones son tales que λ de los dos gases son mayores que las dimensiones lineales del recipiente.

Si abrimos el agujero en el tabique, surgirán flujos de efusión de oxígeno e hidrógeno que van al encuentro (fig. 134.3). El flujo de moléculas de hidrógeno será proporcional a $n_1 \langle v_1 \rangle$, el de las moléculas de oxígeno, a $n_2 \langle v_2 \rangle$. La velocidad media de las moléculas es razón inversa de \sqrt{m} . Por esto, la velocidad media de las moléculas de hidrógeno será 4 veces mayor que la de las moléculas de oxígeno: $\langle v_1 \rangle = 4 \langle v_2 \rangle$. Así resultará que aunque en el recipiente con hidrógeno la presión es menor que en el recipiente con oxígeno, el flujo de las moléculas de hidrógeno será 2 veces mayor que el de las de oxígeno. En vez de nivelar las presiones, los flujos de efusión conducirán al aumento de la diferencia de presiones. Bien es cierto, que con el tiempo se producirá la nivelación de las concentraciones de hidrógeno y oxígeno en ambas partes del recipiente (al principio, esto se

realizará para las más rápidas moléculas, es decir, para el hidrógeno, más tarde terminará la nivelación de las de oxígeno) y, al fin de cuentas, las presiones se nivelan. La variación de las presiones p_1 y p_2 con el tiempo en ambas partes del recipiente se muestra en la fig. 134.4.

El fenómeno de efusión se utiliza para separar las mezclas gaseosas, cuyas componentes sólo se diferencian por el hecho de que en la composición de sus moléculas entran diversos isótopos (diversidades de los átomos) de los mismos elementos químicos¹⁾. A causa de la identidad de las propiedades químicas de los isótopos no es posible realizar su separación por métodos químicos.

El esquema de una instalación para la separación de isótopos por efusión se ofrece en la fig. 134.5. Ésta consta de una serie de

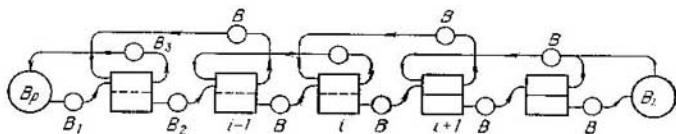


Fig. 134.5

escalones unidos en una cascada. Desde la bombona B_p el gas se alimenta con la bomba B_1 a la entrada del primer escalón. Aproximadamente la mitad del gas pasa por el tabique con finos poros ($\lambda >$ de la dimensión de los poros) y se alimenta con la bomba B_2 a la entrada del segundo escalón. El gas que no ha pasado por el tabique se retorna con la bomba B_3 a la bombona B_p .

Como las moléculas de menor masa poseen mayor velocidad media de movimiento térmico, el flujo que ha pasado por el tabique estará un poco enriquecido por moléculas ligeras, en comparación con el flujo inicial. En lo que se refiere al flujo que pasa por la bomba B_3 , éste estará un poco enriquecido con moléculas pesadas.

En los siguientes escalones de la cascada se repite el proceso de separación del flujo gaseoso que llega al escalón en la parte enriquecida adicionalmente con moléculas ligeras y en la parte enriquecida adicionalmente con moléculas pesadas. Del i -ésimo escalón, el flujo enriquecido con la componente ligera llega a la entrada del escalón $(i + 1)$ -ésimo, en tanto que el flujo enriquecido con la componente pesada retorna a la entrada del escalón $(i - 1)$ -ésimo.

Al pasar cierto tiempo, a lo largo de la cascada se establece la distribución de equilibrio de las concentraciones de las moléculas de la componente ligera. Esta distribución se caracteriza por el

¹⁾ Desde el punto de vista histórico, a este método se ha arraigado una denominación no muy precisa: método de separación de isótopos por difusión.

hecho de que la concentración de la componente ligera en el flujo que se retorna al i -ésimo escalón del escalón $(i + 1)$ -ésimo, coincide con la concentración de la componente ligera que llega al i -ésimo escalón del escalón $(i - 1)$ -ésimo.

En la bombona B_1 el gas resulta n veces (n es el número de escalones) enriquecido con la componente ligera, mientras que el gas en la bombona B_p n veces enriquecido con la componente pesada. El grado de enriquecimiento se determina por la razón entre las masas de las moléculas de las dos componentes y el número de escalones de la cascada.

Mediante una cascada de 48 escalones, G. Hertz consiguió separar, prácticamente, por completo los isótopos de neón (^{20}Ne y ^{22}Ne). Las instalaciones modernas de efusión para la separación de los isótopos de uranio constan de varios miles de escalones.

APÉNDICES

I. Cálculo de ciertas integrales

1. La integral impropia

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx \quad (I.1)$$

denomínase *integral de Poisson*. Designando la variable de integración por y , representemos esta integral en la forma

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta y^2} dy.$$

Multiplicando las dos expresiones, llegamos a la integral doble

$$[I(\beta)]^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(x^2+y^2)} dx dy \quad (I.2)$$

Esta integral se calcula con facilidad considerando las variables x y y como coordenadas cartesianas en el plano y pasando de éstas a las coordenadas polares r y φ . Con x y y que varían de $-\infty$ a $+\infty$, la coordenada r varía en los límites de 0 a ∞ , mientras que φ , en los límites de 0 a 2π . La suma $x^2 + y^2$ es igual a r^2 , en tanto que el elemento de la superficie $dx dy$ tiene en las coordenadas polares la forma $r dr d\varphi$. Realizando en (I.2) semejante sustitución, llegamos a la expresión

$$[I(\beta)]^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{-\beta r^2} r dr = 2\pi \cdot \frac{1}{2\beta} = \frac{\pi}{\beta}$$

De aquí para la integral (I.1) se obtiene el valor $I(\beta) = \sqrt{\pi/\beta}$. De este modo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (I.3)$$

2. Las dos partes de la igualdad (I.3) pueden ser consideradas como la función del parámetro β . Derivando por este parámetro (a la izquierda se deriva la función subintegral), obtenemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (I.4)$$

La siguiente derivación por β , proporciona

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} x^4 dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (I.5)$$

Las funciones subintegrales en las integrales (I.3), (I.4) y (I.5) son pares. Por esta razón, las aportaciones de los intervalos $[-\infty, 0]$ y $[0, +\infty]$ en estas integrales son iguales. De aquí, por ejemplo se desprende, que

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (I.6)$$

II. Fórmula de Stirling

En el caso de grandes N , para $N!$ se puede obtener una sencilla fórmula aproximada. De acuerdo con la definición de $N!$

$$\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \dots N) = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{m=1}^N \ln m.$$

La fórmula que hemos escrito es igual a la suma de las áreas de las columnitas representadas en la fig. II.1. Para N grandes la suma de las áreas de las colum-

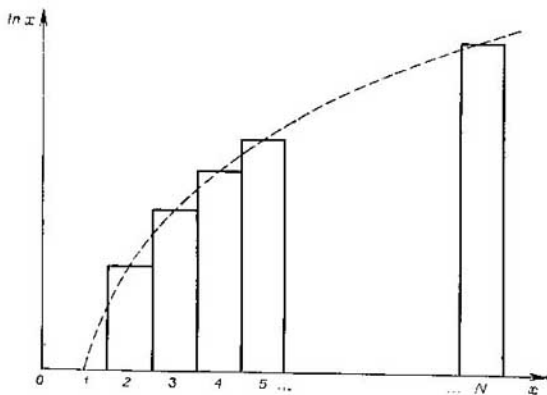


Fig. II.1

nititas poco se diferencia del área limitada por la curva a trazos, que es la gráfica de $\ln x$. Por lo tanto,

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1.$$

Para grandes N la unidad puede ser despreciada y llegamos a la fórmula

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (\text{II.1})$$

que se llama *fórmula de Stirling*.

Cabe señalar que, hablando en rigor, en la fórmula de Stirling hay un sumando más igual a $1/2 \ln(2\pi N)$. No obstante, para grandes N este sumando puede ser despreciado en comparación con el resto de los sumandos.

III. Tensores simétricos de segundo rango

Fórmulas para la transformación de las componentes de un vector. Tomemos dos sistemas de coordenadas K y K' que están orientados entre sí de forma arbitraria. La base del sistema K está formada por los versores e_1, e_2, e_3 , la del sistema K' , por los versores e'_1, e'_2, e'_3 (vamos a designar las coordenadas cartesianas por x_1, x_2, x_3 en lugar de x, y, z). En el sistema K cierto vector a puede ser representado en forma de $\sum a_k e_k$, en el sistema K' , en la forma $\sum a'_h e'_h$ (a_h y a'_h son las componentes del vector a en los correspondientes sistemas; el índice k recorre en las dos sumas los valores 1, 2, 3). Es evidente que

$$\sum_{h=1}^3 a'_h e'_h = \sum_{k=1}^3 a_k e_k. \quad (\text{III.1})$$

Multiplicando todos los miembros de la igualdad (III.1) por el versor e_i :

$$\sum_{h=1}^3 a'_h (e'_h e_i) = \sum_{k=1}^3 a_k (e_k e_i).$$

De acuerdo con la fórmula (2.19) $e'_h e_i = \delta_{ih}$. Por lo tanto,

$$\sum a'_h (e'_h e_i) = \sum a'_h \delta_{ih} = a'_i.$$

La expresión $e'_h e_i$ es el coseno del ángulo entre el i -ésimo eje del sistema K' y el h -ésimo eje del sistema K , es decir, $\cos(x'_i, x_h)$. Introduzcamos la designación

$$\alpha_{ih} = \cos(x'_i, x_h). \quad (\text{III.2})$$

Entonces, la igualdad (III.1) tomará la forma

$$a'_i = \sum_{h=1}^3 \alpha_{ih} a_h \quad (i = 1, 2, 3). \quad (\text{III.3})$$

Conociendo las componentes del vector a en el sistema K y la orientación recíproca de K y K' (es decir, el conjunto de nueve coeficientes α_{ih}), con la fórmula (III.3) podemos calcular las componentes del vector a en el sistema K' .

En correspondencia con la definición rigurosa, recibe el nombre de *vector el conjunto de tres magnitudes* a_1, a_2, a_3 que al pasar de un sistema de coordenadas a otro se transforman según las fórmulas (III.3), en las que los coeficientes α_{ih} tienen los valores (III.2) (véase la nota a pie de la pág. 22).

Cabe señalar, que sólo tres de los nueve coeficientes α_{ih} son independientes. Esto concuerda con que la orientación del cuerpo en el espacio se determina con tres ángulos (véase la fig. 97.1 y el texto relacionado con ella).

Determinación del tensor de segundo rango. Denomínase tensor T de segundo rango el conjunto de nueve magnitudes

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}, \quad (\text{III.4})$$

que al pasar de un sistema de coordenadas a otro se transforman según las fórmulas

$$T'_{ik} = \sum \alpha_{il} \alpha_{km} T_{lm} \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (\text{III.5})$$

en las que los coeficientes α_{il} y α_{km} tienen los valores (III.2) (véase la nota al pie de la pág. 153). Las magnitudes T_{ik} en la (III.4) se llaman *componentes* del tensor.

De manera análoga se determinan los tensores de otros rangos. Es llamado tensor de n -ésimo rango el conjunto de 3^n magnitudes $T_{i_1 i_2 \dots i_n}$ (en total n índices), que al pasar de un sistema de coordenadas a otro se transforman por fórmulas que se distinguen de (III.5) sólo por el hecho de que ellas contienen n factores del tipo α_{ik} y la suma se realiza por n índices. De acuerdo con esta definición, el vector es de por sí un tensor de primer rango, mientras que el escalar, un tensor de rango nulo.

El producto del vector a por el tensor T de segundo rango denomínase vector b con las componentes

$$b_i = \sum_{k=1}^3 T_{ik} a_k \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{III.6})$$

(comp. con (40.5)).

Tensor simétrico de segundo rango. Un tensor es llamado simétrico si sus componentes satisfacen la condición: $T_{ik} = T_{ki}$. En adelante vamos a designar el tensor simétrico con el símbolo S , mientras que sus componentes, con el símbolo S_{ik} . Sólo seis de las componentes de un tensor simétrico son independientes: tres diagonales del tipo S_{ii} y, por ejemplo, las componentes S_{12} , S_{23} , S_{31} ($S_{21} = S_{12}$, $S_{32} = S_{23}$, $S_{13} = S_{31}$).

El tensor simétrico de segundo rango tolera una importante interpretación geométrica. Antes de pasar a ella, señalemos que al vector a se puede contraponer no sólo un segmento dirigido, sino que también un plano trazado por determinadas reglas. Hagamos coincidir el extremo del segmento que representa el vector con el origen de coordenadas O (fig. III.1). Entonces, el plano perpendicular a dicho vector, distanciado del punto O a una longitud igual a $1/a$, determinará por completo tanto el sentido, como el módulo del vector a . En la fig. III.1 vemos que la proyección del radio vector r desde cualquier punto de este plano sobre el sentido del vector a , es igual a $1/a$. Por esto,

$$ar = ar_a = a(1/a) = 1.$$

Así, pues, la ecuación del plano tiene la forma $ar = 1$ o en forma desarrollada

$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 = 1. \quad (\text{III.7})$$

Cabe indicar que la posición del plano (III.7) en el espacio no depende de la elección del sistema de coordenadas. Al pasar a otro sistema varían tanto las coordenadas del vector a_k , como también la coordenada x_k del punto dado del plano, de forma que la correlación (III.7) sigue siendo válida.

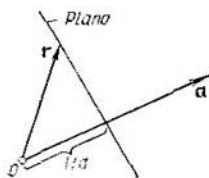


Fig. III.1

Al tensor simétrico de segundo rango se puede contraponer una superficie de segundo orden, determinada por la ecuación

$$S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 + 2S_{12}x_1x_2 + 2S_{23}x_2x_3 + 2S_{31}x_3x_1 = 1. \quad (\text{III.8})$$

Las componentes S_{11} , S_{22} , S_{33} en los apéndices físicos son mayores que cero. Con esta condición la ecuación (III.8) determina un elipsoide. La orientación de éste en el espacio no depende de la elección del sistema de coordenadas. Un elipsoide tensorial está «ligado» con el sólido o el medio cuyas propiedades describe el tensor. Al pasar a otro sistema de coordenadas varían tanto las componentes del tensor, como también las coordenadas del punto dado del elipsoide con la particularidad de que la variación transcurre de tal modo que la correlación (III.8) continúa siendo válida.

El elipsoide definido con la ecuación (III.8) es la imagen geométrica de un tensor simétrico de segundo rango, del mismo modo que un segmento dirigido o un plano (III.7) (es decir, una superficie de primer orden) ofrece la imagen geométrica de un vector (o sea, de un tensor de primer rango).

Como sabemos de la geometría analítica, si el eje de coordenadas se dirige a lo largo de los semiejes del elipsoide a , b , c , la ecuación del elipsoide se simplifica y toma el aspecto

$$\frac{x_1^2}{a^2} + \frac{x_2^2}{b^2} + \frac{x_3^2}{c^2} = 1. \quad (\text{III.9})$$

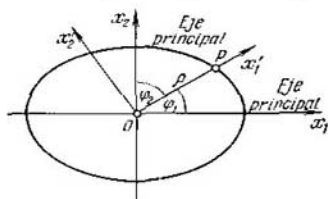


Fig. III.2

De aquí se desprende que para cada tensor simétrico de segundo rango existen tales direcciones de los ejes de coordenadas con las que los coeficientes S_{12} , S_{23} , S_{31} , iguales a las componentes del tensor, en la ecuación (III.8) se anulan. Semejantes direcciones denominanse *ejes principales* del tensor. Si dirigimos los ejes de coordenadas a lo largo de los ejes principales, el tensor toma la forma diagonal:

$$S = \begin{pmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.10})$$

El tensor de la forma (III.10) recibe el nombre de *tensor reducido a los ejes principales*, mientras que las componentes diagonales se llaman en este caso *valores principales* del tensor. En (III.10) hemos puesto sólo un índice en las componentes diagonales para diferenciarlas de las componentes diagonales S_{11} , S_{22} , S_{33} , definidas en los ejes de coordenadas que no coinciden con los ejes principales del tensor.

La ecuación de un elipsoide escrita en los ejes principales, tiene el aspecto

$$S_1x_1^2 + S_2x_2^2 + S_3x_3^2 = 1. \quad (\text{III.11})$$

De la comparación de las ecuaciones (III.9) y (III.11) obtenemos los valores de los semiejes de un elipsoide tensorial

$$a = 1/\sqrt{S_1}, \quad b = 1/\sqrt{S_2}, \quad c = 1/\sqrt{S_3}. \quad (\text{III.12})$$

Hallemos el sentido de la distancia ρ desde el centro O (fig. III.2) hasta el punto P del elipsoide, tomado al azar. Con este fin, dirijamos a lo largo de OP el eje x_1' de cierto sistema de coordenadas K' . Las coordenadas del punto P en este sistema son iguales a $(\rho, 0, 0)$. La sustitución de estos valores en la ecuación

ción (III.8) conduce a la correlación $S'_{11}\rho^2 = 1$, de donde

$$\rho = 1/\sqrt{S'_{11}}, \quad (\text{III.13})$$

donde S'_{11} es la primera componente diagonal del tensor en el sistema K' .

Designemos los ángulos que forma el eje x'_1 con los ejes principales del tensor con $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ (véase la fig. III.2). Entonces, las coordenadas del punto P serán iguales en los ejes principales

$$x_1 = \rho \cos \varphi_1, \quad x_2 = \rho \cos \varphi_2, \quad x_3 = \rho \cos \varphi_3.$$

Poniendo estos valores en (III.11), obtenemos

$$\rho^2 (S_1 \cos^2 \varphi_1 + S_2 \cos^2 \varphi_2 + S_3 \cos^2 \varphi_3) = 1.$$

En correspondencia con (III.13) $1/\rho^2 = S'_{11}$. Así pues, llegamos a la correlación

$$S'_{11} = S_1 \cos^2 \varphi_1 + S_2 \cos^2 \varphi_2 + S_3 \cos^2 \varphi_3, \quad (\text{III.14})$$

que liga la componente S'_{11} en el sistema K' con los valores principales del tensor y con los ángulos formados por el eje x'_1 con los ejes principales del tensor.

Cuando dos valores principales del tensor coinciden (por ejemplo, $S_1 = S_2 \neq S_3$), el elipsoide tensorial se convierte en un elipsoide de revolución. En tal caso, respecto del sólido o del medio sólo está fijado uno de los ejes principales del tensor, es decir, el eje de simetría del elipsoide (en nuestro ejemplo, el eje x_3). Como otros dos ejes podemos tomar dos ejes cualesquiera, perpendiculares entre sí, que pasen por el centro del elipsoide y que sean perpendiculares a su eje de simetría.

Cuando coinciden los tres valores principales del tensor ($S_1 = S_2 = S_3 = S$), el elipsoide tensorial degenera y se convierte en una esfera de radio $1/\sqrt{S}$ (véase (III.12)). En tal caso, tres cualesquiera ejes perpendiculares entre sí, que pasen por el centro de la esfera, pueden ser tomados como ejes principales del tensor.

Un tensor simétrico con componentes δ_{ik} , es decir, el tensor

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.15})$$

denominase *unitario*. Realizando los cálculos mediante las fórmulas (III.6), es fácil cerciorarse de que la multiplicación de un vector a por el tensor unitario (III.15) deja el vector a invariable. El elipsoide tensorial para el tensor unitario degenera en una esfera de radio unitario. Es posible demostrar que el tensor (III.15) es invariante. Esto significa que sus componentes no varían al pasar de un sistema de coordenadas a otro.

Un tensor con iguales valores principales ($S_1 = S_2 = S_3 = S$) puede ser representado como el producto del escalar S por el tensor unitario:

$$\begin{pmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.16})$$

Los dos factores, el escalar y el tensor unitario, son invariantes. Por consiguiente, el tensor que está a la izquierda en la igualdad (III.16), también es invariante.

Elipsoide de inercia. Aclaremos las correlaciones obtenidas en el ejemplo del elipsoide de inercia (véase el § 40). *El elipsoide de inercia* (es decir, el elipsoide del tensor de inercia) está ligado rigidamente con el sólido, cuyas propiedades de inercia describe. Los ejes principales de inercia del sólido coinciden con los

semiejes del elipsoide, es decir, son los ejes principales del tensor de inercia. Los momentos principales de inercia I_1, I_2, I_3 son los valores principales del tensor de inercia. De acuerdo con (III.12) los semiejes del elipsoide de inercia son iguales a $1/\sqrt{I_1}, 1/\sqrt{I_2}$ y $1/\sqrt{I_3}$.

Tracemos por el centro de masas del sólido el eje arbitrario x'_1 , que forma con los ejes principales de inercia (o sea, con los semiejes del elipsoide de inercia) los ángulos $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$. En correspondencia con la fórmula (III.14) el momento de inercia del sólido respecto de este eje (momento axial de inercia I'_{11} que corresponde a I_{xx} en la fórmula (40.7)) puede ser calculado por la fórmula

$$I'_{11} = I_1 \cos^2 \varphi_1 + I_2 \cos^2 \varphi_2 + I_3 \cos^2 \varphi_3, \quad (\text{III.17})$$

donde I_1, I_2, I_3 son los momentos principales de inercia del sólido.

Una peonza esférica se define como un sólido cuyos tres momentos principales de inercia son iguales: $I_1 = I_2 = I_3 = I$ (véase la pág. 145). Por lo tanto, el elipsoide de inercia de una peonza esférica degenera en una esfera de radio $1/\sqrt{I}$. Un cubo homogéneo es un caso particular de la peonza esférica. Para el momento de inercia respecto de un eje tomado al azar, que con las aristas del cubo forma los ángulos $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, con ayuda de la fórmula (III.17) obtenemos el valor

$$I'_{11} = I \cos^2 \varphi_1 + I \cos^2 \varphi_2 + I \cos^2 \varphi_3 = I$$

(recordemos que para toda dirección en el espacio $\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1$). De este modo, el momento de inercia de un cubo respecto de cualquier eje que pase por su centro, será el mismo (como para una esfera homogénea). Por esta razón, la conducta de un cubo durante su rotación alrededor de todo eje que pase por su centro, no se distingue de la conducta de una esfera. Asimismo, la conducta de cualquier peonza esférica, es decir, de un sólido de forma arbitraria, pero con semejante distribución de la masa que coincidan los tres momentos principales de inercia, tampoco se diferenciará de la conducta de una esfera.

De modo análogo, no se diferenciará la conducta de un prisma recto homogéneo con bases cuadradas de la conducta de un cilindro redondo homogéneo, lo mismo que la conducta de toda peonza simétrica, es decir, de sólidos de forma arbitraria, pero con semejante distribución de la masa que coincidan dos de los tres momentos principales de inercia.

ÍNDICE ALFÁBETICO DE MATERIAS

- Aceleración, 45, 161
— angular, 51, 161
— de la caída libre 75, 128, 208
— — Coriolis, 134
— normal, 46, 48
— tangencial, 46
Amplitud de la velocidad, 203
— — — vibración, 202
Ángulo de contacto, 400
Anisotropía, 383, 421
- Barrera de potencial, 100
Brazo de la cantidad de movimiento, 114
— — — fuerza, 115
— del par de fuerzas, 116
- Calor específico, 293
Caloría, 284
Cámara de Wilson, 409
Campo de fuerzas, 86
— — — central, 86, 118
— — — estacionario, 87
— — — homogéneo, 87
— — — no estacionario, 87
— — — potencial, 90
— — — gravitación, 63
— gravitatorio, 180
Cantidad de calor, 283
— — — movimiento, 56, 79, 108, 161, 248
Capacidad calorífica, 293, 362
— molar, 293
Célula cristalina, 382, 383
Centro de curvatura, 47
— — — gravedad, 165
— — — inercia, 108
— — — masas 108, 124, 140, 141, 164, 165
Cero absoluto, 290
Ciclo, 282, 360
— de Carnot, 365, 358, 371
Cinemática, 21, 53
Coeficiente de amortiguamiento, 217, 222
— — — calidad, 218, 220, 227
— — — rozamiento, 73
— — — interno, 267
— — — tensión superficial, 396, 397
— — — viscosidad, 267, 426, 439
Composición de velocidades, 65
— — — vibraciones, 212
Condiciones de equilibrio, 105, 166
— — — iniciales, 204
— — — normales, 201
Conjunto estadístico, 308
Constante de Boltzmann, 291, 340, 344, 351
— — — gravitación, 178, 179
— — — los gases, 291, 295
— — — Planck, 38, 257
Contracción de Fitzgerald, 239
— — — Lorentz, 239
Corrimiento gravitacional al rojo, 258
Cristales líquidos, 395
- Cuerpo rígido, 141
Cuerpos amorfos, 304, 411
Curvas de resonancia, 226
Curvatura de una curva, 46
— — — la superficie, 398—399
Choque perfectamente elástico, 109
— — — inelástico, 109
- Decrecimiento de una magnitud, 11, 82
Decremento del amortiguamiento, 218
— — — logarítmico del amortiguamiento, 218
Densidad, 148
— de la energía, 104
Desplazamiento, 38
Diagrama vectorial, 200, 223
Diámetro eficaz de la molécula, 394, 428
Diferencial completa, 93, 285, 375
Dimensión de una magnitud física, 61, 62
Dina, 61
Dinámica, 21, 53
Dislocación, 388
Distribución de Boltzmann, 341, 343
— — — Maxwell, 329, 337
— — — Maxwell—Boltzmann, 342
- Ecuación característica, 200, 216
— — — de estado, 290
— — — de un gas ideal, 290, 291
— — — movimiento, 57
— — — Poisson, 297
— — — Van der Waals, 302, 304, 411
Eje instantáneo de rotación, 140
— libre de rotación, 145
— de rotación, 21, 138
— — — simetría, 384
Ejes principales de inercia, 145, 158
Elementos de simetría, 384, 421
Energía, 79
— — — centrífuga, 137
— — — cinética, 80, 81, 159, 163, 250
— — — de la deformación elástica, 103
— — — en reposo, 251
— — — interna, 282, 377, 380
— — — de un gas ideal, 294, 295, 376
— — — — — de Van der Waals, 305, 379
— libre, 378, 380, 397
— media, 324
— potencial, 90, 94, 95, 98, 99, 181
— total, 91, 95, 102, 251
Entalpía, 379, 380
Entropía, 351, 359
Ergio, 85
Espacio de las velocidades, 329, 354
— — — pseudoeuclídeo, 232
Espacio-tiempo, 231
Estado casual, 358
— — — de desequilibrio, 280
— — — equilibrado, 281, 350
— — — desordenado, 358
— — — metaestable, 412, 414

- Estado no casual, 358
 — ordenado, 358
 Experimento de Cavendish, 180
 — — Eötvös, 185
 — — Lammert, 338
 — — Lebedev, 257
 — — Michelson y Mohr, 229
 — — Pound y Rebek, 258
 — — Stern, 337
 Exponente de la politrópica, 299
- Fase de la vibración, 203
 — inicial de la vibración, 203
 — termodinámica, 404
 Figuras de Lissajous, 215
 Fluctuaciones, 348
 Flujo, 423
 Fórmula de Laplace, 399
 — — Poiseuille, 272
 — — Stokes, 275
 — — Torricelli, 264
 Fotón, 257
 Frecuencia de las pulsaciones, 212
 — — vibraciones, 203
 — — vibraciones cíclicas, 203
 — — las vibraciones circulares, 203
 — propia, 216, 222, 226
 — resonante, 225
 Fuerza, 57, 58, 161
 — cuasielástica, 193, 204
 — elástica, 66, 67, 83
 — fundamental, 86
 — de gravedad, 74, 76, 88, 128, 165
 — — inercia centrífuga, 77, 128, 129, 137
 — — de Coriolis, 130, 132
 — magnética, 67
 — de presión normal, 72, 77
 — — la reacción, 73
 — — recuperación, 193
 — — rozamiento, 68, 67, 71, 77
 — — en reposo, 71
 — — sustentación (ascensional), 272, 275
 Fuerzas conservativas, 86, 87, 90
 — disipativas, 96
 — externas, 79
 — de inercia, 125, 126, 137
 — internas, 79
 — de Van der Waals, 38
 Función de distribución de las probabilidades, 310, 333
 — — estado, 285
 — — potencial, 90
 — — técnica, 379
- Gradiente, 92
 Grados de libertad, 322
- Hertzio, 203
 Hipótesis ergódica, 346
- Incremento de una magnitud, 11, 82
 Integral de Poisson, 332, 347
 Integrales de movimiento, 79, 81, 91
 Intensidad del campo gravitatorio, 180, 182
 Intervalo, 232, 241
 — cuasiespacial, 243
 — cuasitemporal, 243
 Invariación de la ecuación, 66, 229
- Kelvin, 60, 290
 Kilogramo, 60, 61
- Ley de conservación de la energía, 79, 80, 96, 101, 103
 — — del momento de la cantidad de movimiento, 79, 80, 112, 117
 — — Coulomb, 67
 — — crecimiento de la entropía, 352
 — — Dulong-Petit, 391
 — — equipartición de la energía, 324
 — — Fick, 426
 — — Fourier, 426
 — — la gravitación universal, 178, 185
 — — Hooke, 68, 70, 83
 — — inercia, 54
 — — primera de Newton, 54, 58
 — — segunda de Newton, 57, 58, 185, 249
 — — tercera de Newton, 62
 Leyes de conservación, 79, 80, 136, 232
 — — Newton, 53, 77, 125
 Línea universal, 232
 — de corriente, 259
 Líquido estirado, 409
 — ideal o perfecto, 261, 266
 — recalentado, 409, 410
 Longitud propia, 238
 — reducida, 268
- Magnitudes críticas, 410
 — invariantes, 232, 240, 242, 252, 255
 Máquina térmica, 361
 Masa, 16, 55, 161, 185, 187
 — atómica relativa, 278
 — gravitatoria, 185, 187
 — inerte, 185, 187
 — molar, 279
 — molecular relativa, 278
 — en movimiento, 57, 240
 — reducida, 124
 — relativista, 57, 240
 — en reposo, 57, 249, 256
 — del Sol, 188
 — de la Tierra, 188
 Mecánica cuántica, 16, 38, 53, 327
 Metro, 60
 Módulo de cizallamiento, 71
 — — Young, 69, 104
 Mol 60, 279
 Momento de cantidad de movimiento, 79, 113, 143, 158, 161
 — — fuerza, 114, 115, 155
 — — inercia, 143, 147, 155, 161
 Momentos principales de inercia, 145, 157
 Monocristal, 382
 Movimiento aperiódico, 220
 — browniano, 277, 342
 — finito, 106, 123
 — infinito, 106, 123
 — plano, 138, 140, 163
 — de rotación, 20, 48, 138
 — — traslación, 20, 138
- Neutrino, 257
 Newton, 61
 Número de Avogadro, 279, 344
 — — grados de libertad, 105, 192, 321
 — — Reynolds, 269
 Nutación, 176
- Operador nabla, 92
- Julio, 85, 284

- Par de fuerzas, 116
 Parámetros de estado, 280
 Pascal, 268
 Pascal-segundo, 268
 Péndulo, 206, 207
 — de Foucault, 136
 Peonza, 170
 — asimétrica, 146
 — simétrica, 146, 176
 Peonzas esféricas, 146, 159
 Período de identidad, 382
 — — rotación, 50
 — — la vibración, 203
 Peso, 74, 75
 — estadístico, 345, 347, 351
 Poise, 268
 Policristal, 382
 Potencia, 85
 Potencial, 9
 — del campo gravitatorio, 181, 182
 — termodinámico de Gibbs, 380, 381
 Pozo de potencial, 106
 Precesión del giroscopio, 175
 Presión capilar, 399, 403
 — de la radiación luminosa, 257
 — del vapor saturado, 407, 410
 Principio de conservación de la cantidad de movimiento, 56, 79, 80, 108
 — — constancia de la velocidad de la luz, 229, 230
 — — equivalencia, 127, 183, 188
 — — incertidumbre de Heisenberg, 38
 — — relatividad de Galileo, 64, 66, 229
 — — — Einstein, 229
 — — termodinámica, primero, 283, 284, 360
 — — — — — segundo, 289, 352, 362, 364
 — — — — — tercero, 359
 Principios de termodinámica, 278, 361
 Probabilidad, 305, 310, 329
 Proceso irreversible, 350, 351
 Punto crítico, 409
 — material, 20
 — triple, 405, 418, 420
 — universal, 232

 Radio de acción molecular, 303, 394
 Reacción del chorro que sale, 263
 Recorrido, 38, 43
 Red cristalina, 382
 Regla del sacacorchos, 49
 Relajación, 281
 Rendimiento, 361
 — del ciclo de Carnot, 367, 368
 Resistencia frontal, 272, 275
 Resonancia, 225, 228
 — paramétrica, 228
 Rozamiento de deslizamiento, 71
 — externo, 71
 — interno, 71
 — de rodadura, 71
 — seco, 71, 72
 — viscoso, 73

 Segundo, 60
 Separación de isótopos, 345
 Seudovector, 31
 Sincronización de los relojes, 231
 Sistema mecánico, 19, 79
 — — cerrado, 55, 79
 — — heliocéntrico de referencia, 54
 — — inercial de referencia, 58, 65, 233

 Sistema no inercial de referencia, 54, 125, 136
 — de referencia, 19
 — — — del centro de masas, 109
 — — — de laboratorio, 109
 — termodinámico, 280
 — de unidades C.G.S., 60
 — — —, absoluto, 59
 — — —, internacional, 59
 — — —, técnico (MKgfs), 61
 Sistemas cristalográficos, 385

 Temperatura absoluta, 289, 320
 — crítica, 397, 409
 Tensor de inercia, 152, 153, 162, 352
 Teorema de Carnot, 367
 — — Nernst, 359
 — — Steiner, 150
 Teoría especial de la relatividad, 16, 53, 229
 — general de la relatividad, 127, 187, 229
 Tiempo, 15, 19, 229, 240
 — propio, 240
 — de relajación, 281
 Trabajo, 81, 82, 161, 181, 287
 Transformación, 281
 — adiabática, 296, 365
 — de la cantidad de movimiento, 253
 — circular (ciclo), 282, 359
 — cuasiestática, 281
 — de la energía, 253
 — equilibrada, 281
 — de las fuerzas, 250
 — isobárica, 296
 — isocora, 296
 — isocntrópica, 365
 — isotérmica, 296
 — politrópica, 298
 — reversible, 282, 363
 — de las velocidades, 65, 244
 Transformaciones de Galileo, 65, 233, 234, 236
 — — Lorentz, 233, 234, 235, 236, 237
 Transición de fase de primer orden, 405
 — — — — — segundo orden, 405
 Transmisión de calor, 283
 Trayectoria, 38
 Tubo de corriente, 260

 Unidad atómica de masa, 279

 Valor medio, 44, 309, 311
 Vatio, 85
 Vector de energía — cantidad de movimiento, 255
 Velocidad, 38
 — angular, 49, 161
 — areolar, 120
 — lineal, 49, 161
 — de la luz, 229, 231
 Vibraciones amortiguadas, 216
 — armónicas, 192, 201
 — forzadas, 191, 222
 — libres, 191
 — paramétricas, 191
 — pequeñas, 192
 — propias, 191
 Viscosidad, 70, 267
 — cinemática, 269
 — dinámica, 269
 Volumen infinitamente pequeño desde el punto de vista físico, 148