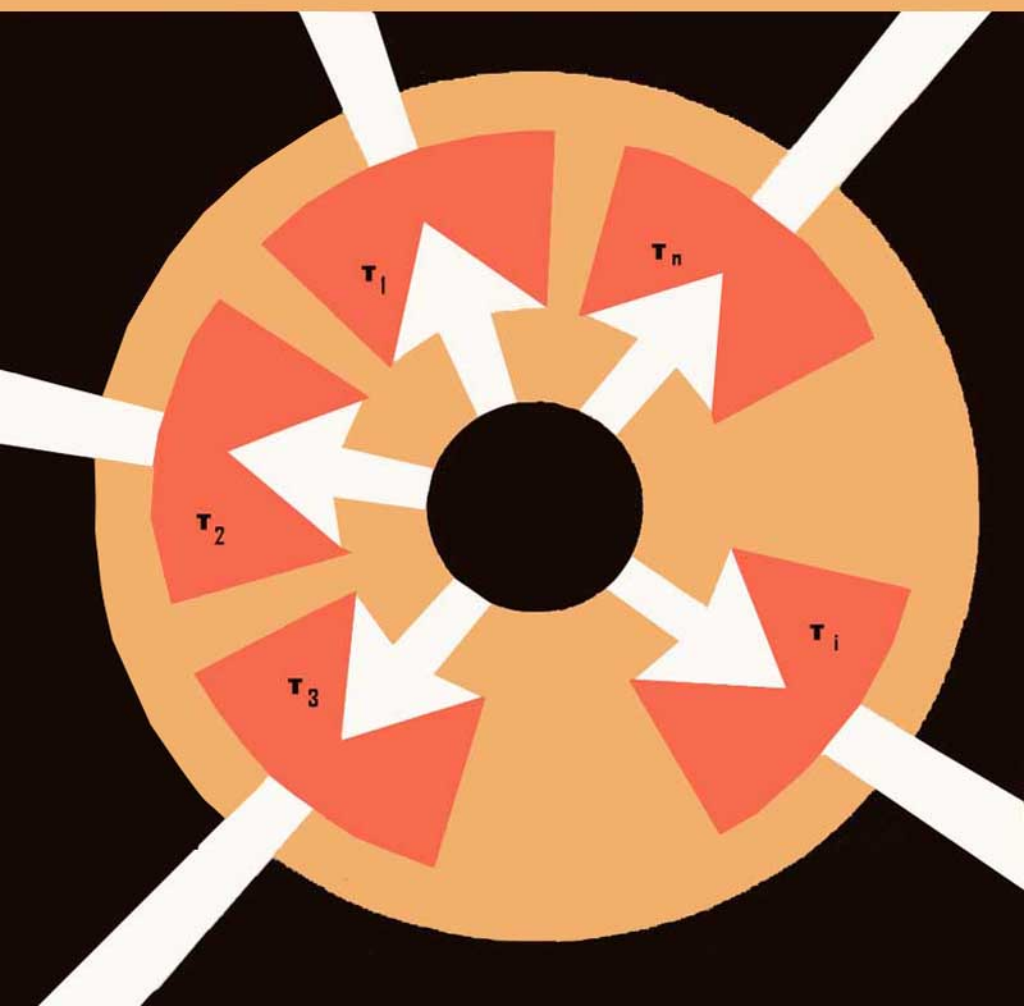


# TEORIA ESTADISTICA DE LA MATERIA

Secretaria General de la  
Organizacion de los Estados Americanos  
Programa Regional de Desarrollo Cientifico y Tecnologico





# TEORIA ESTADISTICA DE LA MATERIA

por

**Antonio E. Rodríguez**  
Departamento de Física  
Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata  
La Plata, ARGENTINA

y

**Roberto E. Caligaris**  
Facultad Regional San Nicolás  
Universidad Tecnológica Nacional  
San Nicolás, ARGENTINA

Secretaría General de la  
Organización de los Estados Americanos  
Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico  
Washington, D.C. - 1979

© Copyright 1979 by  
The General Secretariat of the  
Organization of American States  
Washington, D.C.

Derechos Reservados, 1979  
Secretaría General de la  
Organización de los Estados Americanos  
Washington, D.C.

Esta monografía ha sido preparada para su publicación en el Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos

Editora: Eva V. Chesneau

Asesor Técnico: Dr. Fernando del Río  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Universidad Autónoma Metropolitana  
Iztapalapa  
México 13, D.F. México



# A los lectores

El programa de monografías científicas es una faceta de la vasta labor de la Organización de los Estados Americanos, a cargo del Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General de dicha Organización, a cuyo financiamiento contribuye en forma importante el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.

Concebido por los Jefes de Estado Americanos en su Reunión celebrada en Punta del Este, Uruguay, en 1967, y cristalizado en las deliberaciones y mandatos de la Quinta Reunión del Consejo Interamericano Cultural, llevada a cabo en Maracay, Venezuela, en 1968, el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico es la expresión de las aspiraciones preconizadas por los Jefes de Estado Americanos en el sentido de poner la ciencia y la tecnología al servicio de los pueblos latinoamericanos.

Demostrando gran visión, dichos dignatarios reconocieron que la ciencia y la tecnología están transformando la estructura económica y social de muchas naciones y que, en esta hora, por ser instrumento indispensable de progreso en América Latina, necesitan un impulso sin precedentes.

El Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico es un complemento de los esfuerzos nacionales de los países latinoamericanos y se orienta hacia la adopción de medidas que permitan el fomento de la investigación; la enseñanza y la difusión de la ciencia y la tecnología; la formación y perfeccionamiento de personal científico; el intercambio de informaciones, y la transferencia y adaptación a los países latinoamericanos del conocimiento y las tecnologías generadas en otras regiones.

En el cumplimiento de estas premisas fundamentales, el programa de monografías representa una contribución directa a la enseñanza de las ciencias en niveles educativos que abarcan importantísimos sectores de la población y, al mismo tiempo, propugna la difusión del saber científico.

La colección de monografías científicas consta de cuatro series, en español y portugués, sobre temas de física, química, biología y matemática. Desde sus comienzos, estas obras se destinaron a profesores y alumnos de ciencias de los primeros años de la universidad; de estos se tiene ya testimonio de su buena acogida.

Esta introducción brinda al Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos la ocasión de agradecer a los doctores Antonio E. Rodríguez y Roberto E. Caligaris, autores de esta monografía, y a quienes tengan el interés y buena voluntad de contribuir a su divulgación.

noviembre de 1979



## ÍNDICE

	Página
A los Lectores .....	iii
Parte I. Termodinámica	
Introducción .....	3
CAPÍTULO 1. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA .....	5
1. Conceptos Básicos. Definiciones .....	5
2. Temperatura. Ley Cero de la Termodinámica, .....	7
3. Primera Ley de la Termodinámica. Trabajo y Calor. Ejemplos .....	9 13
4. Segunda Ley de la Termodinámica .....	16
5. Ciclo de Carnot .....	17
6. Teorema de Carnot .....	19
7. Temperatura Absoluta .....	21
8. Entropía .....	24
CAPÍTULO 2. FUNCIONES TERMODINÁMICAS .....	27
1. Potenciales Termodinámicos .....	27
2. Relaciones de Maxwell .....	29
3. Tercera Ley de la Termodinámica .....	31
4. Equilibrio entre Dos Sistemas Termodinámicos y Transición de Fase .....	33
CAPÍTULO 3. ALGUNAS APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA A SISTEMAS SIMPLES .....	37
1. Gas Ideal .....	37
2. Gas Real .....	39
3. Fuerza Electromotriz de Celdas Químicas .....	44
4. Sistemas Electromagnéticos .....	46
Parte II. Mecánica Estadística	
CAPÍTULO 4. INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS GENERALES	51
1. Conceptos Básicos. Definiciones .....	51
2. Sistemas de Elementos Independientes Localizados ...	54
3. Identificación de $\beta$ . Función de Partición .....	57
4. Sistemas de Elementos Independientes No Localizados .	59
5. Identificación de $\alpha$ . .....	63

	Página
6. Sistemas de Elementos Independientes que Poseen Grados de Libertad Internos .....	63
7. Transición a la Mécanica Clásica.....	65
CAPÍTULO 5. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS.....	67
1. Introducción.....	67
2. Conjunto Microcanónico .....	69
3. Conjunto Canónico .....	70
4. Conjunto Gran Canónico .....	72
CAPÍTULO 6. ESTADÍSTICAS DE BOSE-EINSTEIN Y DE FERMÍ-DIRAC.....	77
1. Introducción.....	77
2. Aplicaciones de las Fórmulas de Bose-Einstein .....	80
3. Aplicaciones de las Fórmulas de Fermi-Dirac .....	84
Bibliografía .....	89
Agradecimientos .....	91

# PARTE I



## INTRODUCCIÓN

La física estadística tiene por objeto el estudio de las propiedades físicas de sistemas macroscópicos, es decir, de sistemas constituidos por un gran número de átomos o moléculas. Un trozo de metal de pocos gramos o el aire contenido en un balón de 1 litro a la presión normal son ejemplos de sistemas macroscópicos. El número de partículas de estos sistemas es del orden de  $10^{23}$ .

Hay dos formas de estudiar sistemas macroscópicos. Históricamente, el enfoque más antiguo empleado principalmente en la primera mitad del siglo XIX por hombres como Carnot, Clausius, William Thomson (Lord Kelvin), Robert Mayer y Joule, entre otros, es la termodinámica clásica. Se basa en un pequeño número de principios fundamentales, las leyes de la termodinámica, los cuales son inferencias y generalizaciones de un gran número de experimentos realizados con sistemas macroscópicos. Se trata de leyes fenomenológicas, justificadas por su buen éxito en la descripción de los fenómenos macroscópicos. Evitan el uso de conceptos atómicos (microscópicos) y operan exclusivamente con variables macroscópicas medibles, tales como volumen, presión y temperatura, y describen las propiedades de los sistemas en función de tales variables.

La segunda manera de abordar el estudio de sistemas macroscópicos es la de la mecánica estadística. Parte de la constitución atómica de la materia y trata de obtener las leyes de los sistemas macroscópicos a partir de propiedades atómicas (microscópicas). Este tipo de estudio se originó en la teoría cinética de los gases de Maxwell, la cual condujo a los importantes trabajos de Boltzmann y Gibbs. La mecánica estadística tiene dos objetivos: El primero es derivar rigurosamente las leyes termodinámicas de los objetos materiales a partir de las leyes que gobiernan el comportamiento atómico de las partículas que los constituyen. Esta es una tarea muy difícil, y aun cuando hoy día hay una razonable comprensión del problema, la mayoría de los físicos que se ocupan del tema tal vez estén de acuerdo en que no hay una verdadera prueba de tales leyes. En esta monografía no se considerará este objetivo en todo su rigor y se ofrecerán sólo argumentos que hagan plausible la obtención de las leyes termodinámicas desde el punto de vista microscópico. El segundo objetivo de la mecánica estadística es deducir las propiedades características de un sistema macroscópico, por ejemplo, su ecuación de estado, de sus propiedades microscópicas. Esto se hace en lo esencial mediante promedios de las coordenadas microscópicas no observables, exceptuando solamente coordenadas macroscópicas, tales como el volumen de un objeto, además de otras variables macroscópicas, como temperatura, calor específico, etc., que no tienen contrapartida en mecánica.

La división de la física macroscópica en termodinámica y mecánica estadística es de origen histórico. Aquí seguiremos este desarrollo, por considerar que cada una de estas maneras de estudiar sistemas macroscópicos posee su propio mérito y belleza, que es conveniente preservar.



## PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA

### 1. CONCEPTOS BÁSICOS. DEFINICIONES

La termodinámica clásica puede definirse como el estudio de las propiedades de sistemas macroscópicos en equilibrio. Está sustentada en un pequeño número de principios básicos denominados leyes de la termodinámica, las que resultan de inferencias y generalizaciones de un gran número de experimentos y observaciones realizados en sistemas macroscópicos. Se trata de leyes fenomenológicas justificadas por su acierto en la descripción de los fenómenos macroscópicos. Prescinde de conceptos atómicos y describe las propiedades macroscópicas accesibles experimentalmente, como volumen, presión y temperatura.

Trataremos a continuación de precisar el significado de los términos utilizados en esta definición.

Se utilizará la palabra sistema --en las frases sistema macroscópico o sistema termodinámico-- para significar una porción del universo delimitada por una superficie matemática cerrada. Esta superficie puede ser real, como la del recipiente que contiene un líquido o un gas en estudio, o puede ser ficticia, como ocurre al estudiar el comportamiento de un elemento de volumen sumergido en un líquido en equilibrio.

El entorno o alrededores de un sistema es la parte del resto del universo más cercana a él y con el cual puede interactuar directamente.

En su relación o interacción con su entorno se pueden considerar los siguientes casos: a) Diremos que el sistema está *aislado* cuando no tiene interacción alguna con su entorno. Una superficie, pared o envoltura que impida toda interacción con el entorno, excepto un desplazamiento o deformación, se denominará "adiabática". Se excluyen de toda consideración las fuerzas a distancia.

A este respecto caben dos comentarios. El primero es que la envoltura adiabática se ha definido sin utilizar la palabra calor; el segundo es que tal envoltura se puede obtener con gran aproximación en la práctica por medio de un frasco de Dewar. Sin esto la termodinámica sería totalmente imposible, ya que sin este recurso no habría ningún calorímetro y el mismo calor no se podría medir.

b) Diremos que el sistema es *cerrado* cuando no intercambia materia con su entorno. Una pared o envoltura de este tipo se denomina diatérmica o diatérmica. Esta pared sólo determina la imposibilidad de intercambio de materia, pero permite el intercambio de energía aún cuando se mantenga rígida. Cuando dos sistemas están separados por este tipo de pared se dirá que se encuentran en contacto térmico.

c) Diremos que el sistema es abierto cuando puede intercambiar materia con su entorno. Una pared o envoltura que lo permite se denomina *permeable*.

Desde el punto de vista macroscópico, la descripción de la condición física de un sistema se realiza mediante un conjunto de atributos denominados *parámetros* o *variables termodinámicas*, tales como presión, volumen, temperatura, tensión, energía, campo eléctrico, etc., que pueden ser medidos experimentalmente. El *estado termodinámico* de un sistema está determinado por el conjunto de valores que asuman sus variables termodinámicas.

Cuando el estado de un sistema no cambia con el tiempo se dice que está en *equilibrio*. En este caso los valores del conjunto de parámetros termodinámicos permanecen constantes. El estado de equilibrio de un sistema está determinado por unas pocas variables termodinámicas. Estas variables determinan todas las otras variables del sistema. Las propiedades que sólo dependen del estado del sistema se denominan *funciones de estado*. En particular, el estado de un fluido homogéneo está totalmente determinado por su masa  $m$ , volumen  $V$  y presión  $p$ . Su temperatura  $T$  resulta entonces una función de estado determinado por estos, es decir

$$T = f(m, p, V). \quad [1]$$

La ecuación [1] se denomina la *ecuación de estado* de un fluido. Por supuesto, se podría haber elegido otras variables independientes para especificar el estado de un fluido, por ejemplo,  $m$ ,  $V$  y  $T$ , y expresar  $p$  a partir de la ecuación [1]. En el caso indicado se ha hecho uso de la propiedad característica de un fluido, es decir, que sus propiedades termodinámicas son independientes de su forma. Esto hace de un fluido un sistema muy simple de estudiar. En general, sistemas más complejos requieren un mayor número de parámetros para determinar unívocamente un estado y conducen a una ecuación de estado más compleja. Esta forma de describir un sistema no sirve cuando su estado no sólo depende de los valores instantáneos de ciertos parámetros, sino además de su historia previa, como ocurre en el caso de efectos de histeresis que se producen en materiales ferromagnéticos o en sólidos deformados plásticamente.

Cuando el estado de un sistema cambia, se dice que ha sufrido una *transformación termodinámica*. En particular, si un sistema pasa de un estado a otro por una sucesión de estados de equilibrio, se dirá que la transformación experimentada por dicho sistema es *cuasiestática*. (Un proceso cuasiestático representa una idealización de la realidad. Para producir cambios reales debe haber diferencias de presiones, de temperaturas, etc. Pero haciendo que estas diferencias sean lo suficientemente pequeñas se puede conseguir que el sistema se encuentre tan cerca del equilibrio como se desee.)

Las variables termodinámicas se pueden clasificar en dos categorías: intensivas y extensivas. Se llaman *intensivas* si no son afectadas al dividir un sistema termodinámico en equilibrio en subsistemas me-

dante paredes diatérmicas que mantienen a su vez cada subsistema en equilibrio. En consecuencia estas variables resultan independientes del tamaño o de la masa del sistema termodinámico. Ejemplos de variables intensivas son la presión, la temperatura y el potencial químico. Una variable termodinámica se dice *extensiva* cuando varía en relación con la extensión o la masa del sistema. Ejemplos de variables extensivas son la energía y la entropía.

## 2. TEMPERATURA. LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

Algunas de las variables introducidas para describir el estado de un sistema termodinámico, tales como volumen o presión, tienen un significado directo en términos de conceptos mecánicos. La presión de un gas en un recipiente, por ejemplo, puede medirse por medio de un manómetro de mercurio. Sin embargo, otras variables son conceptualmente extrañas a la mecánica. De éstas, la temperatura, es una de las más importantes de toda la termodinámica.

En su origen, la temperatura está relacionada con las sensaciones de "caliente" y "frío". El rasgo más característico de la temperatura es su tendencia a la igualdad, es decir, si un objeto caliente se pone en contacto térmico con otro frío, el cuerpo caliente se enfría y el cuerpo frío se calienta hasta que ambos llegan a la misma temperatura, o sea, se hallan igualmente calientes o igualmente fríos. Nuestro problema es transformar las impresiones sensoriales subjetivas de "caliente" y "frío" en expresiones objetivas susceptibles de medida. Aunque este procedimiento está en cierto modo relacionado con impresiones sensoriales, lo importante es eliminar lo subjetivo y mantener únicamente expresiones que puedan ser confirmables por cualquier observador en forma objetiva. El método de lograrlo consiste en encontrar correlaciones entre cierto tipo de impresiones sensoriales subjetivas con otros tipos de impresiones objetivas, de modo que estas últimas constituyan indicadores de las primeras y de esta manera se establezca lo que se llama un hecho de observación (una observación experimental). En el caso de los fenómenos termodinámicos, el problema consiste en definir la variable temperatura por medio de cambios objetivos observables en sistemas macroscópicos. Para precisar estas ideas, considérense varios fluidos aislados, es decir, rodeado cada uno de ellos de envolturas adiabáticas. Como se indicó en la sección anterior, para masas dadas de estos fluidos sus estados termodinámicos respectivos estarán caracterizados por dos variables independientes, la presión  $p$  y el volumen  $V$ . Supóngase que dos de estos fluidos aislados se encuentran en equilibrio e indíquense por  $p_1^0$ ,  $V_1^0$  y  $p_2^0$ ,  $V_2^0$  los correspondientes valores de sus presiones y volúmenes. Póngase ahora en contacto ambos fluidos mediante una pared diatérmica (Fig. 1).

Es un hecho experimental que ambos fluidos en contacto diatérmico no alcanzarán el equilibrio a valores arbitrarios de sus variables  $p_1V_1$ ,  $p_2V_2$ , sino sólo cuando se satisface una relación definida entre las cuatro variables

$$F(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0 \quad [2]$$

El concepto de temperatura se basa en el hecho experimental denominado "ley cero de la termodinámica", según el cual *dos sistemas en*

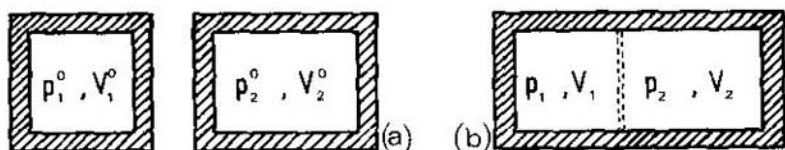


Fig. 1(a). Dos fluidos, 1 y 2, aislados y contenidos en sendos recipientes de paredes adiabáticas.

Fig. 1(b). Los dos fluidos se ponen en contacto mediante una pared diatérmica. La envoltura exterior es adiabática.

equilibrio térmico con un tercero, se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Si se escribe la ecuación [2] abreviadamente en la forma  $F(1, 2) = 0$ , esta propiedad de equilibrio puede expresarse diciendo que si  $F(2, 3) = 0$  y  $F(3, 1) = 0$ , entonces se cumple también que  $F(1, 2) = 0$ .

Se puede demostrar que esta condición sólo se cumple si la ecuación [2] puede adoptar la forma

$$f_1(p_1, V_1) = f_2(p_2, V_2) \quad [3]$$

Se está ahora en condiciones de utilizar uno de los sistemas como un "termómetro", es decir un medidor de temperatura.

Si se elige el sistema 2 como termómetro, se puede adoptar el valor de la función

$$f_2(p_2, V_2) = \theta \quad [4]$$

como "temperatura empírica". Se tiene entonces para el sistema 1 la llamada ecuación de estado de un fluido:

$$f_1(p_1, V_1) = \theta \quad [5]$$

Se puede elegir cualquier función de  $\theta$ , con igual derecho, como temperatura empírica. Su elección sólo está limitada por razones de orden práctico. Las curvas  $\theta = \text{constante}$  en el plano ( $pV$ ) son independientes de la escala de temperatura y se denominan *isotermas*.

Como indicador termométrico se puede utilizar cualquier propiedad adecuada de un sistema elegido arbitrariamente. Por ejemplo, se puede utilizar el volumen que ocupa en un capilar una masa dada de mercurio o bien la presión de una cierta masa de gas contenida en un volumen fijo. Respecto de cada uno de estos termómetros se puede entonces definir una escala Celsius (centígrada) denominando, respectivamente,  $0^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$  a las temperaturas correspondientes a hielo en fusión y a agua en ebullición a presión normal (1 atmósfera) e interpolar linealmente para otras temperaturas. Excepto para los puntos fijos elegidos, las diferentes escalas de temperatura no coincidirán exactamente.

La definición de una *escala absoluta de temperaturas*, es decir una escala que sea independiente de la naturaleza del sistema elegido como termómetro, se resolverá, como se verá oportunamente, mediante la denominada segunda ley de la termodinámica. La temperatura absoluta se indicará por  $T$ .

### 3. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA. TRABAJO Y CALOR

Consideremos un sistema aislado, es decir un sistema encerrado en una envoltura adiabática. En particular, describamos la experiencia de Joule (1843). Podemos producir de diferentes maneras cambios de estado en un líquido aislado. Por un lado se puede agitar vigorosamente el líquido mediante la rotación de paletas accionadas por pesos suspendidos a través de poleas, o bien suministrar energía al sistema colocando en el seno del líquido una resistencia que transporta una corriente eléctrica. El trabajo realizado sobre el sistema, calculado en el primer caso por el desplazamiento de los pesos, o en el segundo midiendo la intensidad de corriente que circula por la resistencia y la diferencia de potencial eléctrico a través de ella, *resulta ser el mismo* si el sistema es llevado en ambos casos del mismo estado inicial al mismo estado final. Estos y otros muchos experimentos muestran categóricamente que si un sistema aislado experimenta una transformación que lo lleva de un estado definido 1 a otro estado definido 2, se requiere la misma cantidad de trabajo  $W$ , sea cual fuere el mecanismo utilizado para realizar el trabajo o los estados intermedios por los que pasa el sistema.

Se puede en consecuencia definir una función de estado  $U$  de manera tal que si un sistema aislado pasa del estado 1 al estado 2, la diferencia en  $U$ , es decir  $U(2) - U(1)$ , es igual al trabajo  $W$  que se realiza sobre el sistema

$$W = U(2) - U(1) \quad [6]$$

La función  $U$  se denomina energía interna del sistema. Excepto por la arbitrariedad de elección del cero de la escala de energía (es decir de la energía asignada a un estado arbitrario de referencia) la ecuación [6] determina la energía de cualquier otro estado.

En el caso de un fluido se podría escribir  $U = U(p, V)$  o  $U = U(V, T)$  o  $U(p, T)$ , dependiendo de las variables termodinámicas independientes que se elijan para describir el estado del fluido.

Supóngase que, repitiendo los experimentos indicados, se ha determinado la función  $U(p, V)$  de un fluido de masa dada, y considérese una transformación no adiabática que lo lleve del estado inicial (1) al estado final (2); en general la diferencia  $U(2) - U(1) - W$  será distinta de cero, pero su valor se puede calcular ya que se ha medido  $W$  y se conocen  $U(1)$  y  $U(2)$ .

Se define esta diferencia

$$U(2) - U(1) - W = Q \quad [7]$$

como el calor transmitido al sistema. Ésta es la definición de calor en función de magnitudes mecánicas.

La ecuación [7] expresa en general la primera ley de la termodinámica. Ésta es la ley de conservación de la energía aplicada a proce-

ses que implican sistemas macroscópicos. El concepto de *calor*, como ha sido presentado, tiene además todas las propiedades que se le asocian mediante experimentos calorimétricos, etc. Estos procesos son aquellos en que no se realiza ningún trabajo; los cambios de temperatura son debidos por entero a transferencia de calor.

Supóngase que el fluido es llevado del mismo estado inicial (1) al mismo estado final (2) mediante una transformación no adiabática distinta de la anterior. En este caso si  $W'$  es el trabajo exterior suministrado al sistema, la ecuación [7] tomará la forma

$$U(2) - U(1) - W' = Q' \quad [8]$$

si se escribe

$$\Delta U = U(2) - U(1), \text{ resulta}$$

$$\Delta U = W + Q = W' + Q' \quad [9]$$

Es conveniente en este punto notar la convención de signos utilizada: si el trabajo se realiza sobre el sistema,  $W$  es positivo, si el trabajo lo realiza el sistema,  $W$  es negativo. Si se transmite calor al sistema,  $Q$  es positivo, en caso contrario  $Q$  es negativo.

Para un cambio desde un estado definido 1 a otro estado definido 2,  $\Delta U$  está determinado, y de acuerdo con la ecuación [9] también lo está ( $W + Q$ ) o ( $W' + Q'$ ); sin embargo, no lo están  $W$  o  $Q$  por separado.  $Q$  y  $W$  dependen de la manera en que se realiza el cambio que lleva al sistema del estado 1 al estado 2, es decir, dependen del curso particular que toma la transformación. En contraste con el cambio de la energía interna  $\Delta U$ ,  $Q$  y  $W$  no son cambios de funciones de estado. No existe la función de estado "calor del sistema" tal que el sistema tenga un "calor" definido en el estado 1 y un calor definido en el estado 2, de modo que  $Q$  sea la diferencia de estos dos calores. De la misma manera no existe función de estado "trabajo del sistema". Se puede expresar lo anterior diciendo que no hay conservación del calor o conservación de trabajo por sí mismos. Sólo se tiene conservación de la energía, dada por la ecuación [9]. Trabajo y calor son formas diferentes de transferencia de energía. La ecuación [9] expresa la conservación de energía de cambios finitos. En cambios infinitesimales se puede escribir en correspondencia

$$dU = dQ + dW \quad [10]$$

Aquí  $dU$  representa el cambio infinitesimal de la energía del sistema producido por un trabajo infinitesimal  $dW$  y una transferencia infinitesimal de calor  $dQ$ .

Escribimos  $dW$  y  $dQ$  (en vez de  $dW$  y  $dQ$ ) para destacar, como hemos discutido anteriormente, que estos cambios infinitesimales no son cambios en funciones de estado. Podríamos decir en términos matemáticos que la ecuación [10] es la diferencial total exacta de una función  $U$  de las variables independientes que se elijan, mientras que  $dW$  y  $dQ$  no son diferenciales totales exactas ya que no hay ninguna función

$W$  o  $Q$ , de las mismas variables, cuyas diferenciales igualen  $dW$  o  $dQ$  respectivamente.

De particular importancia son las transformaciones reversibles. Un sistema se transforma reversiblemente de un estado inicial 1 a otro estado final 2, cuando mediante la transformación inversa se puede llevar el sistema de 2 a 1 por la misma sucesión de estados intermedios, pero en sentido inverso. Para que una transformación sea reversible debe ser cuasiestática, es decir, queda definida por una sucesión de estados de equilibrio del sistema. En este caso es posible invertir su sentido por un cambio infinitesimal de las condiciones externas aplicadas. Una transformación reversible puede realizarse en la práctica cambiando las condiciones externas de modo tan lento que el sistema tenga tiempo de ajustarse por sí mismo a la modificación producida. La importancia de las transformaciones reversibles reside en que para tales procesos el trabajo realizado sobre el sistema queda perfectamente definido por las propiedades del sistema.

Estudiemos como ejemplo el caso de un fluido gaseoso contenido en un cilindro diatérmico, una de cuyas bases es un pistón que puede desplazarse libremente, sin fricción con las paredes laterales. Si se coloca el cilindro en un recipiente térmico a una temperatura  $T$  tenemos asegurada la posibilidad de realizar sobre el sistema fluido una transformación isotérmica. Por recipiente térmico entendemos el recipiente que se encuentra a una temperatura uniforme  $T$  y puede intercambiar energía en forma de calor con su entorno sin alterar su estado de equilibrio (océano, corteza terrestre, etc.). Una vez que el sistema haya alcanzado la temperatura  $T$ , es decir se encuentre en equilibrio con el recipiente térmico, se realiza una compresión cuasiestática, para lo cual el peso sobre el pistón debe aumentar mediante un gran número de muy pequeños incrementos sucesivos. Después de cada etapa, se espera que se restablezca el equilibrio. En cualquier instante la presión externa es igual a la presión  $p$  del fluido y está dada en función de su masa, volumen  $V$  y temperatura  $T$  mediante su ecuación de estado.

El trabajo realizado sobre el gas para comprimirlo de un valor  $V$  a  $V + \Delta V$  es entonces

$$\Delta W = -p\Delta V$$

ya que se trata de una compresión  $\Delta V < 0$ , lo que hace  $\Delta W > 0$ .

En una transformación finita que lleve al fluido del volumen  $V_1$  a  $V_2$ , el trabajo realizado por las fuerzas externas sobre el sistema es

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

El significado de realizar la transformación en forma cuasiestática, resulta claro si se considera ahora el caso de una brusca compresión del gas. Imaginamos el pistón inicialmente trabado en una determinada posición con un peso que ejerce una presión  $p'$  sobre el pistón mayor que la presión  $p$  del gas. Si se destraba (se suelta el pistón), el gas sufre un cambio de volumen  $\Delta V < 0$ , el trabajo que realiza el peso sobre el sistema es  $\Delta W = -p'\Delta V$ ; ya que  $p' > p$  se sigue que

$$dW > -pdV$$

En este cambio brusco del volumen del gas se producen gradientes de presión y se restablece el equilibrio mediante los flujos de masa que se producen en el gas y que constituyen un *proceso irreversible*; al invertir las condiciones externas el sistema no pasará por los mismos estados, sino que seguirá un nuevo camino.

Lo expresado antes se puede resumir respecto del trabajo realizado en transformaciones reversibles e irreversibles, en las relaciones

$$dW \geq -pdV$$

donde  $dW$  es el trabajo realizado sobre el sistema por los agentes exteriores en tanto que  $p$  y  $V$  son variables de estado del sistema. La igualdad es válida para procesos reversibles y el signo "mayor que" para cambios irreversibles.

Si bien es cierto que el trabajo hecho en transformaciones reversibles queda bien definido mediante las variables de estado del sistema, depende sin embargo del proceso seguido, es decir de los estados intermedios de la transformación. En efecto, podríamos pasar del estado 1 al estado 2 del fluido gaseoso en estudio por otros caminos cuasi-estáticos, no el de la isoterma elegida. En la figura 2 se muestran dos de estos posibles caminos.

12

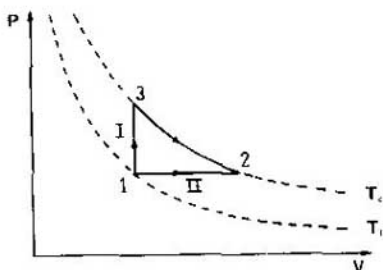


Fig. 2. Se muestran dos posibles transformaciones cuasiestáticas para pasar del punto 1 al punto 2: I) Desde 1 hasta 3, a volumen constante, y desde 3 hasta 2, a temperatura constante. II) Desde 1 hasta 2, a presión constante.

Si bien en la ecuación [10] el trabajo se consideró como  $dW = -pdV$ , la primera ley de la termodinámica es mucho más amplia que lo indicado por tal expresión, y en general se debe escribir:

$$dU = dQ + dW + dZ \quad [11]$$

donde, como ya se dijo,  $dQ$  es la cantidad de calor que recibe el sistema durante la transformación infinitesimal. El trabajo  $dW$  realizado sobre el sistema es:

$$dW = -p^{(*)}dV + \sum_1 X_1^{(*)}dx_1 \quad [12]$$

donde  $p^{(*)}$  es la presión del entorno sobre el sistema y  $V$  su volumen;  $X_1^{(*)}$  representa algún tipo de fuerza ejercida por el entorno, y  $x_1$  es la



coordenada del sistema conjugada de  $X_i^{(e)}$ . Un ejemplo de este tipo de trabajo lo encontramos al aplicar un campo magnético  $\mathcal{H}$  y producir una variación  $d\mu$  de la magnetización. La expresión que corresponde a  $\mathcal{H}d\mu$  es proporcional a  $\mathcal{H}d\mu$ .

$dZ$  es una magnitud de acción de masa que recibe el sistema. Se entiende como tal la energía que recibe el sistema en otra forma que no sea calor o trabajo, y si cierta masa de materia se transfiere del entorno al sistema. En general se la escribe:

$$dZ = \sum_j \mu_j^{(e)} dN_j \quad [13]$$

donde  $N_j$  es el número de moles o de moléculas de la componente  $j$ -ésima del sistema y  $\mu_j^{(e)}$  es el potencial químico por mol o por molécula, respectivamente, de la componente  $j$ -ésima del entorno.

Como en todos los procesos que se estudian en el presente texto sólo se consideran transformaciones cuasiestáticas, las fuerzas exteriores son iguales a las fuerzas interiores y se elimina el supraíndice  $(e)$ . Asimismo se puede eliminar en el potencial químico.

### Ejemplos

Como una primera aplicación de las leyes enunciadas consideremos una transformación puramente calorimétrica. Si la temperatura absoluta  $T$  del sistema se modifica en un valor  $dT$  como consecuencia del intercambio de una pequeña cantidad de calor  $dQ$ , se define la *capacidad calorífica*  $C$  del sistema como el cociente entre  $dQ$  y  $dT$ :

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad [14]$$

Como el calor no es una propiedad del estado de un sistema, el valor de  $dQ$  necesario para obtener una misma variación de  $dT$  no será siempre el mismo, sino que dependerá del tipo de transformación que se realice. Los tipos de transformación que se consideran con mayor frecuencia son aquellos en los que el calor se suministra a presión constante o a volumen constante. Las capacidades caloríficas respectivas se distinguen con el subíndice del parámetro que permanece constante. Cuando la capacidad calorífica se considera por unidad de masa o por mol de la sustancia se la denomina *calor específico*.

Como ya se indicó, la primera ley de la termodinámica define la función de estado del sistema,  $U$ , como función de un par de las variables  $p$ ,  $V$  o  $T$ . Si elegimos arbitrariamente el par de variables  $(V, T)$  tal que  $U = U(V, T)$ , resulta (\*)

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad [15]$$

(\*) Dado que no hay un único par de variables posibles, el símbolo  $(\partial U / \partial T)_V$  indica que, además de  $T$ , la otra variable es  $V$ , y de la misma manera en todos los casos de derivadas parciales.

Si el sistema está compuesto por un fluido, la primera ley de la termodinámica nos permite escribir

$$dQ = dU + p dV \quad [16]$$

Reemplazando  $dU$ , dado por la ecuación [15], en la ecuación [16] se obtiene una expresión del calor intercambiado entre el sistema y su entorno cuando las variables independientes del sistema son  $V$  y  $T$ :

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad [17]$$

Si suponemos que la transformación se realiza a volumen constante,  $dV = 0$ , y comparamos la ecuación [17] con la definición de  $C$ , (ecuación [14]), resulta para la capacidad calorífica a volumen constante

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad [18]$$

Del mismo modo se puede elegir el par de variables independientes ( $F, T$ ) y se tiene

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_T dF \quad [19]$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T dF \quad [20]$$

Reemplazando en la ecuación [16] se obtiene una ecuación análoga a la ecuación [17] cuando las variables independientes son  $p$  y  $T$ :

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp \quad [21]$$

Si se supone que la cantidad de calor  $dQ$  es intercambiada a presión constante,  $dp = 0$ , y la capacidad calorífica a presión constante resulta ser:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [22]$$

Es conveniente introducir la función de estado

$$H = U + pV \quad [23]$$

y se puede escribir

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad [24]$$

La función  $H$  se denomina *entalpía*. El uso de la función  $H$  es de importancia en el estudio de un gran número de procesos, de interés práctico, en los cuales se tiene *flujo estacionario* de fluido. El flujo estacionario es un estado de no equilibrio del sistema, el cual, sin embargo, mantiene la misma configuración como función del tiempo. Como ejemplo consideremos el dispositivo de la figura 3(a), en el que se produce un flujo continuo de fluido a través de un tabique poroso y se establece

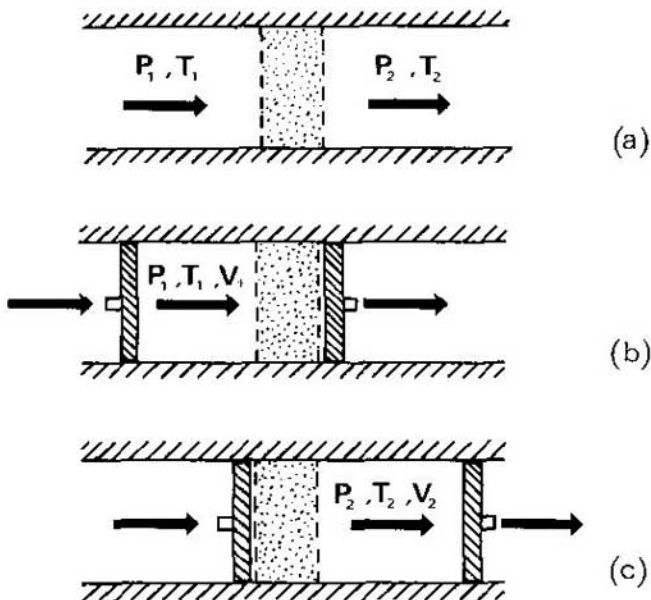


Fig. 3. (a) Flujo continuo de un fluido a través de un tabique poroso. (b) Para estudiar el proceso se considera que en el estado inicial el pistón de la derecha se encuentra junto a la pared porosa y el pistón de la izquierda encierra un volumen  $V_1$ . Ambos pistones se mueven con la velocidad del fluido. (c) Al final del experimento de Joule-Kelvin el pistón de la izquierda se encuentra junto al tabique poroso y el de la derecha encierra un volumen  $V_2$ .

un proceso estacionario. A la izquierda del tabique la presión y temperatura permanecen adiabáticamente constantes y sus valores son  $p_1$  y  $T_1$ . El dispositivo está aislado adiabáticamente. Con el objeto de estudiar termodinámicamente el proceso descrito imaginemos que se colocan pistones ideales a ambos lados del tabique. Estos pistones se mueven con la misma velocidad del fluido, de manera que las condiciones de flujo a través del tabique no son afectadas. En el estado inicial del proceso que se estudia, el pistón de la izquierda encierra un volumen  $V_1$  y el de la derecha está junto al tabique como se indica en la figura 3(b). En el estado final el pistón de la izquierda está junto al tabique y el de la derecha encierra un volumen  $V_2$ , figura 3(c). El trabajo realizado por los pistones es:

$$W = \int \dot{W} = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad [25]$$

y dado que el sistema está aislado adiabáticamente, el calor transferido es  $Q = 0$ . De acuerdo con la primera ley resulta

$$U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad [26]$$

de donde

$$H(p_2, V_2) = H(p_1, V_1) \quad [27]$$

El proceso estudiado se conoce como *experimento de Joule-Kelvin* y la ecuación [27] como *efecto Joule-Kelvin*. (\*)

El efecto Joule-Kelvin puede ser utilizado para calcular el cambio de temperatura que se produce en un fluido cuando se expande a través de un tabique poroso o a través de una válvula. Si el estado inicial se conoce como función de  $H_1$  y  $p_1$ , y el estado final es función de  $H_2$  y  $p_2$ , el cambio que se produce en  $T(H, p)$  es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p dH + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \quad [28]$$

Como  $H$  es constante,  $dH = 0$ , y el cambio de temperatura queda dado por:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \quad [29]$$

La derivada  $(\partial T/\partial p)_H$  se denomina *coeficiente de Joule-Kelvin*. Se calculará explícitamente en el capítulo 3, §2.

#### 4. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica expresa una generalización del principio de conservación de la energía, al incluir el calor como una de sus formas, y por lo tanto impone una restricción a los cambios posibles del sistema, limitándolos a aquellos que conservan la energía. Una máquina capaz de trabajar cíclicamente extrayendo calor de una única fuente térmica y convirtiéndolo íntegramente en trabajo no entra en contradicción con la primera ley de la termodinámica, pues no crea energía. Tal máquina se denomina *móvil perpetuo de segunda especie*, y de ser posible crearla sería tan valiosa económicamente como si se creara energía, debido a la existencia de extensas fuentes térmicas tales como los océanos. Sin embargo el hecho de que no se haya logrado crearla nos permite intuir la existencia de otra ley natural que impone nuevas limitaciones. Esta ley es la denominada *segunda ley de la termodinámica*, que se puede enunciar, siguiendo la formulación de Kelvin, de la siguiente manera:

"Es imposible la existencia de una transformación termodinámica cuyo único resultado final sea convertir íntegramente en trabajo el calor tomado de una única fuente de calor."

Del enunciado de Kelvin se puede interpretar la imposibilidad de la existencia de un móvil perpetuo de segunda especie.

---

\* En algunos textos se cita al efecto Joule-Thomson, por William Thomson, quien fue luego honrado con el título de Lord Kelvin.

Consideremos otro tipo de transformación que consiste en rodear por una envoltura adiabática dos sistemas que están a distinta temperatura y se ponen en contacto a través de una pared diatérmica. La primera ley de la termodinámica asegura que, de existir intercambio de calor entre tales sistemas, la cantidad de calor que uno de ellos absorbe es exactamente igual a la que el otro cede, sin precisar en que sentido se produce la transferencia. Sin embargo la experiencia indica claramente que tal transferencia tiene un sentido único. El enunciado de Clausius de la segunda ley de la termodinámica expresa:

"Es imposible una transformación termodinámica cuyo único resultado final sea la transferencia de calor de una fuente de calor a temperatura dada a otra a temperatura mayor."

Ambos enunciados, el de Kelvin y el de Clausius, son generalizaciones de los mismos hechos experimentales y resultan ser equivalentes, como se mostrará en la sección siguiente.

### 5. CICLO DE CARNOT

Con el objeto de demostrar la equivalencia entre los enunciados de Clausius y Kelvin de la segunda ley de la termodinámica consideraremos un proceso cíclico reversible, que será además de importancia en futuras aplicaciones. Tal transformación cíclica se obtiene de la siguiente manera:

- Se parte de un estado inicial del fluido caracterizado por los valores  $V_2$  y  $T_2$  del volumen y la temperatura respectivamente.
- El sistema se expande isotérmicamente al absorber una cantidad de calor  $Q_2$ .
- Luego el sistema se expande adiabáticamente hasta que la temperatura alcance un valor  $T_1 < T_2$ .
- El sistema se comprime isotérmicamente y cede la cantidad de calor  $Q_1$ .
- Luego el sistema se comprime adiabáticamente hasta que el volumen y la temperatura alcancen de nuevo los valores  $V_2$  y  $T_2$ .

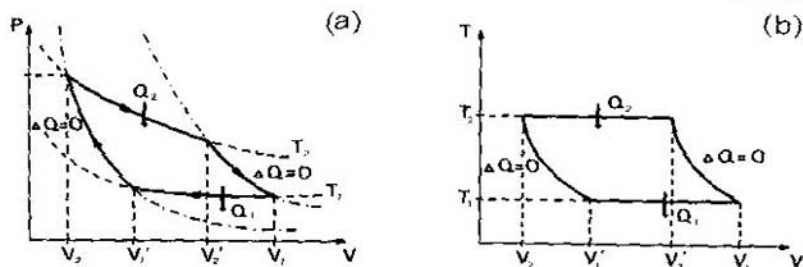


Fig. 4. (a) Ciclo de Carnot representado en el plano  $V$ - $p$ . (b) Ciclo de Carnot representado en el plano  $V$ - $T$ .

En la parte b) el sistema absorbe calor de una fuente que se mantiene a temperatura  $T_2$  constante, mientras que en d) el sistema transfiere calor a un recipiente que se mantiene a temperatura constante  $T_1$ . El proceso descrito se denomina *Ciclo de Carnot* y un dispositivo que funciona de tal manera *máquina de Carnot*. En la figura 4 se muestra el ciclo de Carnot en el plano  $V-p$  y en el plano  $V-T$ . En la figura 5 se esquematiza con el círculo una máquina de Carnot.

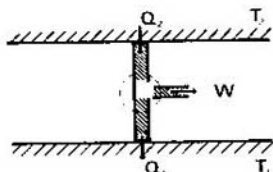


Fig. 5. Esquema de una máquina de Carnot, que toma la cantidad de calor  $Q_2$  de una fuente a temperatura  $T_2$  y cede la cantidad de calor  $Q_1$  a una fuente a temperatura  $T_1$ . La máquina realiza el trabajo  $W$ .

Debido a que la energía interna de un sistema sólo depende de su estado y no del camino seguido para alcanzarlo, el trabajo realizado por el sistema en un ciclo de Carnot se puede calcular utilizando la primera ley de la termodinámica:

$$\oint \delta Q = \oint \delta Q + \oint \delta W = 0 \quad [30]$$

$$-W = -\oint \delta W = \oint \delta Q = Q_2 + Q_1 = Q_2 - |Q_1| \quad [31]$$

18

En consecuencia se ve que parte del calor absorbido se convierte en trabajo y parte es transferido al segundo recipiente. Se define la *eficiencia*  $\eta$  de la transformación como el cociente entre el trabajo realizado por el sistema y el calor recibido desde la fuente que se halla a mayor temperatura:

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} \quad [32]$$

Una máquina de Carnot puede operar en sentido inverso debido a la reversibilidad de las transformaciones que implica. En tal caso el sistema recibe la cantidad de calor  $Q_1$  de la fuente a temperatura  $T_1$  y pasa la cantidad de calor  $Q_2$  a la fuente a temperatura  $T_2$ ; el entorno transfiere al sistema el trabajo  $W$ .

Probaremos ahora la equivalencia entre los enunciados de Clausius y Kelvin de la segunda ley de la termodinámica. Para hacerlo bastará mostrar que si el enunciado de Kelvin (que en adelante se indicará por  $K$ ) no se cumple, entonces el enunciado de Clausius (en adelante indicado por  $C$ ) tampoco se cumple y viceversa.

a) Supóngase que  $K$  no se cumple.

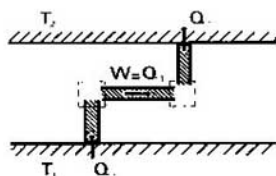
Si  $K$  no se cumple puede haber una transformación cuyo único resultado final sea tomar una cantidad de calor  $Q_1$  de una fuente a temperatura  $T_1$  y convertirla íntegramente en trabajo. Este trabajo se puede convertir íntegramente en calor sin violar ninguna ley y esta cantidad de calor ser transferida a un recipiente a temperatura  $T_2 > T_1$ . Se ha

conseguido una transformación cuyo único resultado fue transferir calor desde una fuente a otra a mayor temperatura. Por lo tanto  $C$  no se cumple.

b) Supóngase que  $C$  no se cumple.

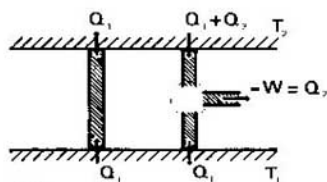
Si  $C$  no se cumple es posible realizar una transformación cuyo único resultado final sea transferir la cantidad de calor  $Q_1$  desde una fuente a temperatura  $T_1$  hasta otra a temperatura  $T_2 > T_1$ . Si se hace funcionar una máquina de Carnot que recibe la cantidad de calor  $Q_1 + Q_2$  de la fuente a temperatura  $T_2$  y entrega la cantidad de calor  $Q_1$  al recipiente a temperatura  $T_1$ , la máquina realiza un trabajo  $-W = Q_2$ . Puesto que se ha devuelto a la fuente a  $T_1$  la cantidad de calor que se le tomó al comienzo, el único resultado de la transformación es tomar calor de una única fuente y transformarlo íntegramente en trabajo. Por lo tanto  $K$  no se cumple.

Los pasos a) y b) completan la demostración de la equivalencia de los dos enunciados, el de Clausius y el de Kelvin. Ambos pasos se muestran esquemáticamente en las figuras 6 (a) y (b).



(a)

Fig. 6. (a) Esquema que muestra que  $K$  falso  $\Rightarrow C$  falso. (b) Esquema que muestra que  $C$  falso  $\Rightarrow K$  falso.



(b)

## 6. TEOREMA DE CARNOT

Pondremos de relieve la importancia de la máquina de Carnot con el siguiente *Teorema de Carnot*. No existe ninguna máquina que operando cíclicamente entre dos temperaturas dadas sea más eficiente que una máquina de Carnot operando entre las mismas temperaturas.

Supongamos que tenemos una segunda máquina  $X$  trabajando entre las mismas temperaturas que una máquina de Carnot, pero, en general, con valores distintos para el trabajo realizado, el calor absorbido de  $T_2$  y el calor transferido a  $T_1$ , que llamamos  $-W'$ ,  $Q_2'$  y  $Q_1'$ , respectivamente. Véase la figura 6(c).

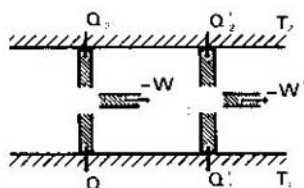


Fig. 6. (r) Esquema utilizado para demostrar el teorema de Carnot. El círculo de trazos indica una máquina de Carnot y el cuadrado de trazos una máquina desconocida.

(C)

Para demostrar el teorema de Carnot bastará demostrar que (véase la ecuación [32]):

$$a) \quad -\frac{Q_2}{Q_1} \geq -\frac{Q_2'}{Q_1'}, \text{ cualquiera que sea } X \quad [33]$$

$$b) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2'}{Q_1'}, \text{ si } X \text{ es reversible.} \quad [34]$$

El signo - se incluye en la ecuación [33] porque  $Q_1$  y  $Q_2$  (así como  $Q_1'$  y  $Q_2'$ ) son necesariamente de signo contrario.

Parte a). En cada ciclo cada máquina realiza el trabajo

$$-W = Q_2 + Q_1 \quad [35]$$

y

$$-W' = Q_2' + Q_1' \quad [36]$$

Siempre será posible aproximar el cociente  $|Q_2/Q_2'|$  tanto como se nos ocurra por el cociente de dos números enteros  $N'$  y  $N$ , siempre que sean lo bastante grandes:

$$\left| \frac{Q_2}{Q_2'} \right| = \frac{N'}{N} \quad [37]$$

Supongamos que la máquina de Carnot realiza  $N$  ciclos en sentido inverso y  $X$  realiza  $N'$  ciclos, en el único sentido que hasta ahora le está permitido. El trabajo neto resultante  $W_n$  se puede expresar:

$$-W_n = NW - N'W' \quad [38]$$

o

$$-W_n = Q_{2n} + Q_{1n} \quad [39]$$

donde  $Q_{2n}$  es la cantidad neta de calor absorbida de la fuente a  $T_2$ :

$$Q_{2n} = N'Q_2' - NQ_2 = 0 \quad [40]$$

La última igualdad es consecuencia de la ecuación [37].  $Q_{1n}$  es la cantidad de calor neta que pasa al recipiente a temperatura  $T_1$ :

$$Q_{1n} = N'Q_1' - NQ_1 \quad [41]$$

En consecuencia el trabajo neto resulta ser:



$$-W_n = +Q_{1n} \quad [42]$$

Si  $-W_n$  fuera positivo ( $-W_n > 0$ ) ello significaría que el sistema ha transformado totalmente en trabajo el calor tomado de una única fuente sin ningún otro cambio, lo cual es contrario a  $K$ . En consecuencia debe ser  $-W_n \leq 0$ , de donde  $Q_{1n} \leq 0$ . Si se tiene en cuenta la ecuación [40] resulta:

$$N^m Q_1 \cong N Q_1 \quad [43]$$

que, considerando la ecuación [37], permite llegar a la relación

$$-\frac{Q_2}{Q_1} \cong -\frac{Q_2'}{Q_1'} \quad [44]$$

que completa la parte a) de la demostración.

Parte b). Si la máquina  $X$  fuera reversible podemos repetir el procedimiento de la parte a), pero haciendo que la máquina de Carnot opere  $N$  ciclos en sentido directo y la máquina  $XN^m$  ciclos en sentido inverso. Un razonamiento análogo al anterior permitirá mostrar que

$$-\frac{Q_2'}{Q_1'} \cong -\frac{Q_2}{Q_1} \quad [45]$$

Inspeccionando las ecuaciones [44] y [45] se concluye de inmediato que:

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad [46]$$

que completa la parte b) de la demostración.

## 7. TEMPERATURA ABSOLUTA

En el párrafo anterior se trató de fuentes de calor mantenidas a temperatura constante. Si bien, para evitar confusiones, se siguió considerando la letra  $T$  para indicar la temperatura, los resultados obtenidos son válidos cualquiera que sea la forma de medir la temperatura. Si se vuelve a considerar la temperatura empírica  $\theta$  introducida en la sección 2, utilizaremos los resultados obtenidos para definir la escala de temperatura absoluta.

Como corolario del teorema de Carnot se puede obtener que la razón  $Q_1/Q_2$  es una constante para todas las máquinas que puedan operar en forma reversible entre las temperaturas  $\theta_1$  y  $\theta_2$ . Más generalmente  $Q_1/Q_2$  depende sólo de las temperaturas  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , siendo tal dependencia una función arbitraria de  $\theta_1$  y  $\theta_2$ :

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \quad [47]$$

Se puede demostrar que la función  $f$  tiene la siguiente propiedad:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2, \theta_3)}{f(\theta_3, \theta_1)} \quad [48]$$

donde  $\theta_0$ ,  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son tres temperaturas cualesquiera, con la restricción  $\theta_0 < \theta_1 < \theta_2$ . La fuente a temperatura  $\theta_0$  se usa como auxiliar, por lo que nos interesa considerar a la función  $f(\theta_0, \theta)$  sólo como función de  $\theta$ .

$$T(\theta) = Kf(\theta_0, \theta) \quad [49]$$

y en consecuencia se puede escribir:

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{T(\theta_2)}{T(\theta_1)} \quad [50]$$

Por el hecho de haber usado la temperatura empírica  $\theta$ , es imposible determinar la forma analítica de la función  $T(\theta)$ . Pero, ya que la escala de temperaturas es arbitraria, y aún no se la ha fijado, estamos en libertad de elegir la función  $T(\theta)$ . Si se elige una función particular  $T(\theta)$  y se le asigna un valor numérico a la temperatura de una fuente de referencia, es siempre posible determinar la temperatura de cualquier otra fuente mediante el siguiente procedimiento: 1) Se hace funcionar una máquina de Carnot entre esta fuente y la fuente de referencia. 2) Se mide la cantidad de calor transferida en cada fuente y se utiliza la ecuación [50] para calcular la temperatura desconocida. Se obtiene la *escala termodinámica absoluta de temperatura* si se elige la función  $T(\theta)$  como la temperatura  $T$  y se le asigna el valor 273,16 a la temperatura en que coexisten los estados sólido, líquido y gaseoso del agua. La unidad de esta escala se denomina grado Kelvin (K).

Con la definición anterior la ecuación [50] resulta:

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad [51]$$

y la eficiencia del ciclo de Carnot es:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad [52]$$

Para no violar la segunda ley de la termodinámica los valores permitidos de  $\eta$  se encuentran en el intervalo  $0 \leq \eta < 1$ . En consecuencia, si la temperatura de referencia se expresa por un número positivo, todos los valores posibles de la escala absoluta de temperatura son también positivos. Más aún, el cero absoluto de temperatura es un valor límite. Dicho de otra manera, no es posible hacer funcionar una máquina de Carnot que utilice un recipiente de calor a temperatura cero.

**Teorema de Clausius:** En cualquier transformación cíclica se encuentra que:

$$\oint_C \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad [53]$$

donde  $C$  representa cualquier camino en el que el proceso es cuasies-tático,  $dQ$  es la cantidad infinitesimal de calor absorbido por el sistema de una fuente a la temperatura  $T$ .

Con el objeto de demostrar la relación [53], supóngase que se tiene un sistema  $S$  que realiza una transformación cíclica. A lo largo de

la transformación el sistema intercambia las cantidades de calor  $\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots, \Delta Q_n$  con un conjunto de fuentes que se mantienen respectivamente a las temperaturas  $T_1, T_2, \dots, T_n$ . Consideremos una nueva fuente de calor a temperatura  $T_0$  y un conjunto de  $n$  ciclos de Carnot que operan entre  $T_0$  y cada una de las  $T_1$ , con  $l = 1, 2, \dots, n$ . La fuente de calor a  $T_0$  es auxiliar y se elige de manera que  $T_0 \geq T_l \forall l$ . Indiquemos por  $C_l$  el  $l$ -ésimo ciclo de Carnot, que opera entre las fuentes de temperatura  $T_0$  y  $T_l$ . Cada ciclo de Carnot intercambia la cantidad de calor  $\Delta Q_0^{(l)}$  con la fuente a temperatura  $T_0$  y  $\Delta Q_l$  con la fuente a temperatura  $T_l$ .  $\Delta Q_l$  es la misma que el sistema  $S$  intercambia con tal fuente, de manera tal que el intercambio neto de calor con cada una de las fuentes a temperatura  $T_1, \dots, T_n$  es nulo al final del proceso que consiste en un ciclo de  $S$  y un ciclo de cada uno de los  $C_l$ . Aplicando

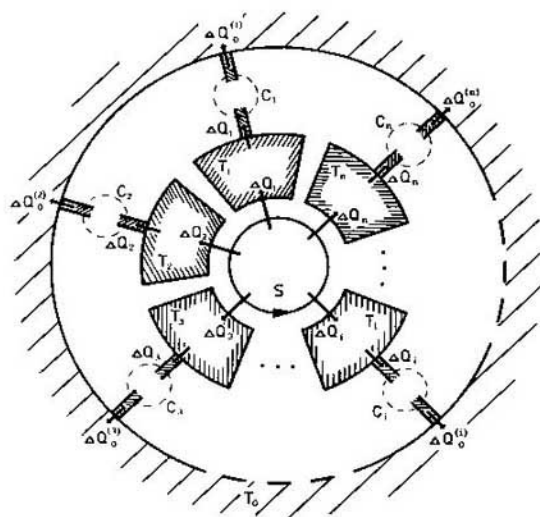


Fig. 7. Esquema que muestra el proceso utilizado para demostrar el Teorema de Clausius (véase el texto).

el resultado obtenido de la ecuación [51], para cada ciclo de Carnot se puede escribir:

$$\frac{\Delta Q_0^{(l)}}{\Delta Q_l} = \frac{T_0}{T_l} \quad [54]$$

y la cantidad neta de calor intercambiado por los  $n$  ciclos de Carnot con la fuente a temperatura  $T_0$  es:

$$Q_0 = \sum_{l=1}^n \Delta Q_0^{(l)} = T_0 \sum_{l=1}^n \frac{\Delta Q_l}{T_l} \quad [55]$$

El único efecto del proceso completo fue el de intercambiar calor con una única fuente a temperatura  $T_0$ . Si  $Q_0$  fuera positivo, el conjunto de  $S$  y los  $n C_1$  habrían realizado trabajo a expensas del calor de una fuente como único efecto, contradiciendo  $K$ . En consecuencia  $Q_0$  no puede ser positivo y por lo tanto  $Q_0 \leq 0$ , y haciendo uso de la ecuación [55]

$$\sum_{i=1}^M \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad [56]$$

Si la transformación que realiza  $S$  fuera reversible, se hace operar el ciclo en sentido inverso y lo mismo se hace con los  $n$  ciclos de Carnot. La diferencia con el razonamiento anterior es que los  $\Delta Q_i$  cambian de signo; se obtiene pues

$$-\sum_{i=1}^M \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad [57]$$

en consecuencia, para una transformación cíclica reversible se verifica:

$$\sum_{i=1}^M \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad [58]$$

Si el sistema  $S$ , en vez de intercambiar calor con un conjunto discreto de fuentes de calor, lo intercambiara con una distribución continua de fuentes, se debería tomar el límite para  $n \rightarrow \infty$  y cada  $\Delta Q_i \rightarrow 0$  en las sumas [56] y [57]. Se obtiene

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad [59]$$

y el signo igual se emplea si la transformación cíclica es reversible.

Corolario del Teorema de Clausius: Para cada transformación reversible la integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

es independiente del camino y depende sólo de los estados inicial y final de la transformación.

## 8. ENTROPÍA

Si se elige un estado de referencia fijo, el teorema de Clausius permite definir una función de estado del sistema, la entropía  $S$ . Si llamamos 0 al estado fijo de referencia, la entropía de cualquier estado  $A$  del sistema se define de la siguiente manera:

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T} + S(0) \quad [60]$$

La transformación desde 0 hasta  $A$  debe ser cuasiestática y reversible. La entropía del estado  $A$  queda definida por la ecuación [60], excepto por la adición de una constante arbitraria, que no afecta en ningún ca-

so, ya que sólo interesan diferencias de entropía. Así veremos dos propiedades de la función de estado entropía:

- i) Para cualquier transformación que lleve un sistema desde el estado  $A$  hasta el estado  $B$  se tiene que:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) \quad [61]$$

y el signo igual vale si la transformación es reversible.

- ii) En un sistema aislado no hay transformación tal que la entropía del estado final sea menor que la entropía del estado inicial:

$$dS \geq 0 \quad [62]$$

Con el objeto de generalizar la discusión previa postulamos que: Si es posible una modificación de un sistema térmicamente homogéneo existe siempre (idealmente) una transformación reversible que la realiza. Para una transformación infinitesimal reversible se puede escribir, en consecuencia:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [63]$$

Los resultados obtenidos permiten enunciar la segunda ley de la termodinámica de la siguiente manera:

25

"A todo sistema físico-químico corresponde una función de estado, denominada su entropía, tal que, en toda transformación, la integral del cociente del calor absorbido y la temperatura absoluta de las respectivas fuentes es menor que o igual a la variación de dicha función, según que la transformación sea irreversible o reversible, respectivamente."

Es obvio que la entropía es una variable extensiva. En efecto, si un sistema está en equilibrio termodinámico, la entropía es proporcional a la masa de aquel ya que el calor absorbido en cada paso del proceso que lleva al sistema, mediante una transformación reversible, desde el estado de referencia 0 al estado de equilibrio considerado es proporcional a la masa.

Si el sistema que se estudia puede considerarse como formado por dos o más subsistemas, cada uno de los cuales está en equilibrio termodinámico, se puede ampliar naturalmente la definición de entropía de manera tal que la entropía de todo el sistema es la suma de las entropías de cada uno de los subsistemas (propiedad aditiva de la entropía), en los estados de equilibrio en que ellos se encuentren.

A continuación se ponen dos ejemplos de variación de entropía:

1) Un gas ideal inicialmente contenido en un volumen  $V_1$  se expande adiabáticamente en el vacío hasta ocupar el volumen  $V_2$ . Calcúlese el aumento de su entropía.

Para resolver este problema hay que definir antes la ecuación de estado de un gas ideal, refiriendo al lector al capítulo 3, §1. Si  $N$  es el número de moles en el gas, la ecuación de estado de un gas ideal es

$$pV = NRT$$

donde  $R$  es una constante. Si la transformación termodinámica es cuasiestática, la combinación de las ecuaciones [27] y [63] permite escribir (el número de moles permanece constante):

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

Usando la ecuación [17]:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V}$$

Si se integra, en el supuesto de que  $C_v$  es independiente de  $T$ , se obtiene

$$S(T, V, N) = C_v \ln T + NR \ln V + S_0$$

que es la entropía de un gas ideal en función de  $T$ ,  $V$  y  $N$ , donde  $S_0$  es la constante de integración, y la interpretamos como la entropía en el estado de referencia. La transformación cuasiestática a que nos referimos más arriba es la que lleva el sistema desde tal estado de referencia al estado que nos interesa y no la transformación que nos propone el problema. En ésta la expansión ocurre en el vacío por lo que no se realiza trabajo:  $\delta W = 0$ . Además, por ser adiabática, es  $\delta Q = 0$ . En consecuencia  $dU = 0$ ; y por ser  $dU = C_v dT$ , encontramos que la transformación se realiza a temperatura constante. La variación en entropía para este proceso resulta

$$\Delta S = S(T, N, V_2) - S(T, N, V_1) = NR \ln (V_2/V_1)$$

y como  $V_2 > V_1$ , resulta  $\Delta S > 0$ . Por otra parte, por ser adiabático el proceso, naturalmente  $\Delta S > \Delta Q/T$ . Como consecuencia del último enunciado de la segunda ley de la termodinámica, encontramos que tal proceso es irreversible.

2) Calcúlese la variación de entropía cuando un mol de hielo a  $0^\circ\text{C}$  se transforma en agua a  $0^\circ\text{C}$ .

Se determina experimentalmente que la transformación de un mol de hielo que se encuentra a  $0^\circ\text{C}$  en un mol de agua a  $0^\circ\text{C}$  requiere una cantidad de calor igual a 1436,3 calorías. Tal transformación se realiza cuasiestáticamente y a temperatura constante; el cambio de entropía que se requiere es:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1436,3 \text{ cal}}{273,15 \text{ K}} = 5,26 \text{ cal/K}$$

## FUNCIONES TERMODINÁMICAS

### 1. POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Con los resultados obtenidos hasta este punto se puede repetir que cuando un fluido es objeto de una transformación infinitesimal, su energía interna  $U$  cambia un  $dU$  vinculado con las variables  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $\mu$  y  $N$  según la siguiente relación:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad [64]$$

En la ecuación [64] se hallan los pares de variables  $T - S$ ,  $p - V$  y  $\mu - N$ , cuyas magnitudes extensivas  $S$ ,  $V$  y  $N$  son las variables independientes y las magnitudes intensivas  $T$ ,  $p$  y  $\mu$  se definen como sus respectivas variables conjugadas. A partir de  $U = U(S, V, N)$  se obtiene:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \quad [65]$$

Sin embargo, si se dispusiera de otro conjunto de variables independientes, por ejemplo  $S$ ,  $p$  y  $N$  que describen completamente el estado del sistema, las restantes variables termodinámicas se pueden obtener a partir de una función de estado que dependa explícitamente de  $S$ ,  $p$  y  $N$ . Tal función es la entalpía  $H$ . En general, se define como la *función característica*, *función termodinámica* o *potencial termodinámico* a la función de estado que, expresada en términos de un conjunto particular de variables independientes, contiene la descripción termodinámica completa del sistema. Estas variables se denominan *variables independientes*, *características* o *naturales* del potencial termodinámico. Una ecuación en la que un potencial en particular se escribe como función de sus variables características se denomina *ecuación fundamental*.

En la ecuación fundamental [64], el potencial termodinámico  $U$  (la energía interna) se expresa como función de sus variables características  $S$ ,  $V$  y  $N$ . Las restantes variables, conjugadas de las variables independientes, se obtienen a partir del potencial termodinámico como sus derivadas parciales, según se muestra en las ecuaciones [65].

Naturalmente, si conviniese elegir otro par de variables independientes, sería necesario generar otros potenciales termodinámicos. Para ello se dispone de cuatro posibles pares de variables independientes, además de la variable independiente  $N$ . En cada par se incluye una variable de origen mecánico y una variable de origen térmico, que son:

$$V, S; \quad p, S; \quad V, T; \quad p, T \quad [66]$$

Para obtener nuevos potenciales termodinámicos mediante el cambio de variables independientes se recurre a la siguiente *regla operativa*

va: Si en una expresión diferencial exacta se decide reemplazar una de las variables independientes por su variable conjugada (convirtiendo a ésta en la nueva variable independiente) el nuevo potencial termodinámico se obtiene restando del potencial termodinámico original el producto de las variables conjugadas.

Si en la energía interna  $U(S, V, N)$  se quiere reemplazar  $V$  por su variable conjugada  $p$ , el nuevo potencial termodinámico, función de  $S, p$  y  $N$  se obtiene restando de  $U$  el producto  $-pV$ , y se obtiene la ya definida entalpía:

$$H(S, p, N) = U(S, V, N) + pV \quad [67]$$

En forma análoga, a partir de  $U(S, V, N)$  se obtiene la función de  $T, V$  y  $N$ :

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS \quad [68]$$

$F(T, V, N)$  se denomina *energía libre* o *energía libre de Helmholtz*. A partir de  $F(T, V, N)$  se obtiene un potencial termodinámico función de  $T$  y  $p$  reemplazando  $V$  por su conjugada  $-p$ :

$$G(T, p, N) = F(T, V, N) + pV = U(S, V, N) - TS + pV, \quad [69]$$

o se obtiene a partir de  $H(S, p, N)$ , reemplazando  $S$  por su conjugada  $T$ :

$$G(T, p, N) = H(S, p, N) - TS = U(S, V, N) - TS + pV$$

El potencial termodinámico  $G(T, p, N)$  se denomina *entalpía libre* o *energía libre de Gibbs*.

La cantidad de materia que el sistema intercambia con su entorno se indica mediante la variación de  $N$ . Si hubiera presente más de un tipo de partículas el término  $\mu dN$  se debe reemplazar por  $\sum_i \mu_i dN_i$ .

Considérese una transformación termodinámica en la que  $T$  se mantiene constante. Para un cambio infinitesimal se deduce de la ecuación [61] que

$$\frac{\delta Q}{T} \leq \delta S \quad [70]$$

donde el signo igual vale si la transformación es reversible. Utilizando la primera ley de la termodinámica, ecuación [10], se puede escribir, para un sistema cerrado

$$\delta W \leq -\delta U + T\delta S = -\delta F \quad [71]$$

y la última igualdad es válida si la transformación es isotérmica. En el caso de tener el sistema aislado, se obtiene

$$\delta F \leq 0 \quad [72]$$

La relación [72] muestra una importante propiedad de la energía libre y es que, en un sistema aislado mantenido a temperatura cons-



tante, no existe transformación tal que la energía libre del estado final sea mayor que la energía libre del estado inicial. El estado de equilibrio de tal sistema es aquél para el cual la energía libre es un mínimo.

Un razonamiento similar al anterior permite mostrar que, para un sistema cuya transformación se realiza a temperatura y presión constantes se verifica

$$dG \leq 0 \quad [73]$$

Cualquiera de los cuatro potenciales termodinámicos  $U, H, F, G$  es igualmente eficaz en la descripción de un sistema termodinámico. Decidir cuál de ellos se utiliza dependerá de las variables independientes que las condiciones físicas del problema en estudio permita elegir.

Es conveniente para el posterior estudio de las aplicaciones de las estadísticas cuánticas (capítulo 6) adoptar un nuevo potencial termodinámico. Este potencial es el potencial  $g$  de Kramers, adimensional, definido por la ecuación:

$$g = \frac{pV}{kT} = \frac{1}{k}S + \alpha N - \beta U$$

donde  $\alpha = \mu/kT$ , siendo  $\mu$  el potencial químico y  $\beta = 1/kT$ .  $\alpha$  y  $\beta$  son las variables independientes naturales de  $g$  y se demuestra que:

$$N = \frac{\partial g}{\partial \alpha}; \quad U = -\frac{\partial g}{\partial \beta}$$

29

independientemente de cualesquiera otras variables exteriores.

## 2. RELACIONES DE MAXWELL

Si se considera una transformación reversible infinitesimal, a partir de los resultados del párrafo anterior se obtienen de inmediato las siguientes expresiones diferenciales:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad [74]$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad [75]$$

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN \quad [76]$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad [77]$$

A partir de estas cuatro ecuaciones es posible obtener las variables termodinámicas que interesen derivando con respecto a las variables independientes conjugadas. Los resultados se resumen en el Cuadro I.

Las relaciones que se muestran en la cuarta columna del Cuadro I se denominan *Relaciones de Maxwell*.

Cuando en una relación termodinámica se necesita cambiar alguna de las variables independientes, el recurso más simple es utilizar el

Cuadro I. Potenciales Termodinámicos y Relaciones de Maxwell

Potencial Termodinámico	Variables Independientes	Variables Conjugadas	Relaciones Maxwell
Energía Interna $U$	$V, S, N$ $dU = TdS - pdV + \mu dN$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$ $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}$
Entalpía $H = U + pV$	$p, S, N$ $dH = TdS + Vdp + \mu dN$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}$ $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{p,S}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}$
Energía libre $F = U - TS$	$V, T, N$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$
Entalpía libre $G = U - TS + pV$	$p, T, N$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$ $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$

30

método de los jacobianos. Se define el jacobiano  $\partial(u, v)/\partial(x, y)$  como el determinante:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad [78]$$

El jacobiano definido por la ecuación [78] posee las siguientes propiedades:

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}; \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \quad [79]$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right), \quad [80]$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \quad [81]$$

Como ejemplo supóngase que se necesita que  $(\partial T/\partial V)_s$  sea expresado en términos de las variables independientes  $T$  y  $V$ . El procedimiento a seguir es el siguiente:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \frac{1}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad [82]$$

Si se tiene en cuenta la tercera de las relaciones de Maxwell, la ecuación [82] se puede escribir:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad [83]$$

Una identidad fácil de recordar y que se encuentra implícitamente en las ecuaciones [79] a [81] se obtiene de la siguiente manera: si tres variables  $t$ ,  $u$  y  $v$  se encuentran vinculadas de manera tal que sea posible tener  $t = t(u, v)$ ,  $u = u(t, v)$  y  $v = v(u, t)$ , entonces:

$$\left( \frac{\partial t}{\partial u} \right)_v \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_t \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_u = -1 \quad [84]$$

### 3. TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La ecuación [60] define la entropía de un estado  $A$  del sistema termodinámico, excepto por una constante arbitraria. La definición de la entropía de un estado cualquiera del sistema, en nuestro caso  $A$ , depende de la existencia de una transformación reversible entre el estado de referencia 0 y el estado  $A$ . Si se consideran dos estados cualesquiera del sistema, digamos  $A$  y  $B$ , interesa conocer en todos los casos la diferencia de entropía entre tales estados. En consecuencia si existe una transformación reversible entre  $A$  y  $B$ , la diferencia de entropía entre ambos estados se puede calcular independientemente de la constante aditiva que aparece en la definición de entropía de cada estado. La cuestión que queda pendiente es cómo se calcula la diferencia de entropía entre dos estados  $A$  y  $B$  si no es posible realizar una transformación reversible que lleve el sistema de un estado a otro. Esta situación se plantea en gran número de casos y en ellos no se puede calcular la diferencia de entropía de tales estados. Esta imposibilidad ha sido superada por W. Nernst mediante la siguiente regla, denominada *Tercera Ley de la Termodinámica*:

"Cuando la temperatura de un sistema termodinámico tiende a cero, la diferencia de entropía para cualquier cambio reversible del sistema tiende también a cero."

Nernst llegó a plantear esta regla en conexión con sus trabajos sobre fenómenos electroquímicos. Al utilizar la segunda ley de la termodinámica, Nernst consideró el concepto de *máximo trabajo* que el sistema realiza sobre el entorno cuando tiene lugar una transformación reversible desde el estado 1 a temperatura  $T_0$  hasta el estado 2 a la misma temperatura. La transformación no es necesariamente isotérmica, pero se postula que el sistema intercambia calor con su entorno sólo a la temperatura  $T_0$ . En consecuencia cuando el sistema tiene una temperatura  $T$  distinta de  $T_0$ , la transformación infinitesimal se obtiene, de acuerdo con la segunda columna del Cuadro I, por:

$$dF = -SdT - pdV \quad [84]$$

y el trabajo realizado por el sistema durante la transformación completa es:

$$W = \int_1^2 pdV = -\Delta F - \int_1^2 SdT \quad [85]$$

En la ecuación [85],  $\Delta F = F_2 - F_1$ . La integral que aparece en el último miembro se anula en el caso que se estudia. En consecuencia:

$$W = -\Delta F \quad [86]$$

32

Si la transformación fuera irreversible resultaría  $W < -\Delta F$  (véase la ecuación [71]). Por esta razón el cambio de energía libre es el *máximo trabajo* que el sistema realiza a consecuencia de la transformación descrita.

Utilizando nuevamente el Cuadro I la energía libre se puede escribir

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial U}\right)_v \quad [87]$$

Reemplazando en la ecuación [86] resulta:

$$W + \Delta U = T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_v \quad [88]$$

donde es  $\Delta U = U_2 - U_1$

Nernst consideró la ecuación [88] como la *ecuación fundamental de la termodinámica* ya que combina las primera y segunda leyes de ésta. Y postuló que en el límite  $T \rightarrow 0$ ,  $W$  y  $\Delta U$  eran no sólo iguales, sino que eran asintóticamente tangentes uno a otra. Matemáticamente:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta U}{dT} \quad [89]$$

Si se tiene en cuenta la ecuación [86] resulta

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left\{ \frac{d\Delta U}{dT} - \Delta S - T \frac{d\Delta S}{dT} \right\} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta U}{dT} \quad [90]$$

y en consecuencia

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad [91]$$

Una discusión más amplia sobre el tema puede encontrarse en el libro de García Colín. (1-4)

#### 4. EQUILIBRIO ENTRE DOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS Y TRANSICIÓN DE FASE

En esta sección se estudiarán mediante ejemplos las condiciones que establecen el equilibrio cuando dos sistemas, que denominamos *A* y *B*, se encuentran en contacto termodinámico.

Ejemplo 1. Consideremos un gas encerrado en un recipiente cilíndrico, de paredes adiabáticas, mantenido a temperatura constante. Mediante un pistón adiabático que se puede mover libremente y sin roce separamos el cilindro en dos partes, de modo que cada una de ellas contenga una porción de gas, y constituyen los dos sistemas *A* y *B*. El problema que se plantea es determinar las condiciones de equilibrio. El sistema *A* está caracterizado por su presión  $P_A$  y por el volumen que  $V_A$  ocupa. El sistema *B* por los correspondientes valores de  $P_B$  y  $V_B$ . Supongamos que se ha llegado al estado de equilibrio y se provoca un cambio infinitesimal, reversible, en la posición del pistón. En el problema que estamos estudiando tiene aplicación la ecuación [72] con el signo igual. Es decir, se produce un cambio en la energía libre  $F(T, V)$  del sistema total, tal que:

$$dF(T, V) = 0 \quad [92]$$

Si la temperatura se mantiene constante, la variación de energía libre  $F$  está dada por

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V_A}\right)_T dV_A + \left(\frac{\partial F}{\partial V_B}\right)_T dV_B \quad [93]$$

Si llamamos  $V$  al volumen del cilindro,  $V = V_A + V_B$ , por lo tanto

$$dV = dV_A + dV_B = 0 \quad [94]$$

de donde  $dV_A = -dV_B$ . La ecuación [92] se transforma entonces en

$$\left\{ \left(\frac{\partial F}{\partial V_A}\right)_T - \left(\frac{\partial F}{\partial V_B}\right)_T \right\} dV_A = 0 \quad [95]$$

El cambio de volumen,  $dV_A$ , es arbitrario por lo que el primer factor de la ecuación [95] es cero. Luego:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_A}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V_B}\right)_T \quad [96]$$

Consultando el Cuadro I resulta:

$$P_A = P_B \quad [97]$$

La ecuación [97] da la condición de equilibrio del caso planteado.

El resultado que se obtuvo en el problema estudiado es naturalmente el que se esperaba de antemano. El objetivo deseado era mostrar el mecanismo a seguir para resolver problemas de este tipo.

**Ejemplo 2.** Un caso más general se presenta cuando los dos sistemas en contacto,  $A$  y  $B$ , forman un sistema aislado, pero cada uno está a distinta temperatura y pueden intercambiar materia entre ellos. Cada sistema está determinado, en consecuencia, por las variables  $P$ ,  $V$ ,  $T$  y  $N$ . Para estudiar las condiciones de equilibrio en este problema se aplica la ecuación [62]. Si una vez alcanzado el equilibrio se produce un cambio infinitesimal reversible, el sistema volverá de la misma manera al equilibrio. La condición que resuelve el problema es:

$$dS(U, V, N) = 0 \quad [98]$$

La diferencial de la entropía es:

$$\begin{aligned} dS(U, V, N) = & \left( \frac{\partial S}{\partial U_A} \right)_{V,N} dU_A + \left( \frac{\partial S}{\partial U_B} \right)_{V,N} dU_B + \left( \frac{\partial S}{\partial V_A} \right)_{U,N} dV_A + \\ & + \left( \frac{\partial S}{\partial V_B} \right)_{U,N} dV_B + \left( \frac{\partial S}{\partial N_A} \right)_{U,V} dN_A + \left( \frac{\partial S}{\partial N_B} \right)_{U,V} dN_B \end{aligned} \quad [99]$$

Por el hecho de ser el sistema total aislado, se pueden utilizar las condiciones auxiliares:

$$U_A + U_B = U; \quad V_A + V_B = V; \quad N_A + N_B = N$$

de donde sigue:

$$dU_A + dU_B = 0; \quad dV_A + dV_B = 0; \quad dN_A + dN_B = 0 \quad [100]$$

Con estos resultados y la consulta del Cuadro I, la ecuación [99] se puede escribir:

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left( \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A - \left( \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) dN_A = 0 \quad [101]$$

Como las variables  $U_A$ ,  $V_A$  y  $N_A$  son variables independientes, la ecuación [101] sólo se satisface si cada uno de los términos se hace cero. Las condiciones de equilibrio son, en consecuencia:

$$T_A = T_B, \quad P_A = P_B, \quad \mu_A = \mu_B \quad [102]$$

**Ejemplo 3.** Un caso de particular interés en el que se pueden aplicar los métodos discutidos ocurre cuando se trata de establecer las condiciones de equilibrio entre un líquido y su vapor. En este caso las variables son temperatura, presión y número de partículas, ya que los dos sistemas (el líquido y el vapor) pueden intercambiar materia. Es aplicable en consecuencia la ecuación [73], con el signo igual por ser la transformación reversible. De las variables  $T$ ,  $P$  y  $N$ , la única que puede sufrir modificaciones es  $N$ . Si se distingue con el subíndice  $A$  el sistema líquido y con el  $B$  el sistema vapor, resulta:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A}\right)_{T,p} dN_A + \left(\frac{\partial G}{\partial N_B}\right)_{T,p} dN_B = 0 \quad [103]$$

La condición auxiliar es  $N = N_A + N_B$  y, por lo tanto, es  $dN_A = -dN_B$ . En consecuencia, de la ecuación [103] se obtiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_A}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B}\right)_{T,p} \quad \delta \mu_A = \mu_B \quad [104]$$

La ecuación [104] da la condición de equilibrio entre las dos fases de un sistema. Es decir que a lo largo de la línea de equilibrio la entalpía libre por partícula es la misma para cada fase. Para pequeñas variaciones de presión y temperatura que alteran el estado del sistema total, si bien mantienen el equilibrio entre las fases, la variación de  $\mu_A$  y  $\mu_B$  debe ser la misma:

$$d\mu_A = d\mu_B$$

Si distinguimos con letras minúsculas las magnitudes por mol (o por unidad de masa) resulta:

$$-s_A dT + v_A dp = -s_B dT + v_B dp$$

de donde se obtiene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_B - s_A}{v_B - v_A} = \frac{q}{T(v_B - v_A)} \quad [105]$$

35

En la ecuación [105] hemos definido el calor latente por unidad de masa  $q = T(s_B - s_A)$ . La ecuación [105] se denomina Ecuación de Clapeyron.

La ecuación [104] define, en un sistema de coordenadas  $p - T$ , una línea o curva de coexistencia de dos fases llamada *curva de fase*. Si se

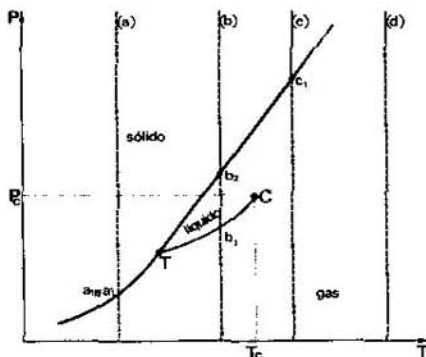


Fig. 8. Diagrama de fase en el plano  $T - p$ . Se muestran las relaciones entre las fases sólida, líquida y gaseosa de la misma sustancia. Las líneas llenas delimitan fases; las líneas de trazos (a), (b), (c) y (d) son isoterma. El punto  $a_1 = a_1'$  indica en la isoterma (a) la transición gas-sólido (véase la Fig. 9).

representan todas las curvas de fase posibles se tiene un *diagrama de fase* (véase la Fig. 8). Las curvas de fase líquido-gas, sólido-líquido y sólido-gas se denominan, respectivamente, curvas de tensión de vapor, de fusión y de sublimación. El punto en el cual coexisten las tres fases se llama *punto triple* (punto  $T$  en la Fig. 8 y línea horizontal  $(T)$  en la Fig. 9). El punto en el cual termina la curva de tensión de vapor se denomina *punto crítico* (punto  $C$  en las Figs. 8 y 9). Cuando el sistema sufre una transformación cuasiestática por la cual atraviesa una curva de fase, se dice que ocurre una *transición de fase* (los puntos  $b_1$  y  $b_2$  de la isoterma  $(b)$  de la Fig. 8 indican transiciones de fase del estado gaseoso al estado líquido y del estado líquido al sólido, respectivamente). La curva de fase sólido-líquido se inicia en el punto triple y existen indicios de índole experimental que sugieren la no existencia de un punto crítico sobre la curva de fusión. En la figura 9 se muestra el diagrama de fase en el plano  $V - p$ . El punto crítico, característico de cada sustancia, define correspondientemente una temperatura, volumen y presión críticas. La temperatura crítica,  $T_c$ , es aquella por encima de la cual no puede existir un líquido.

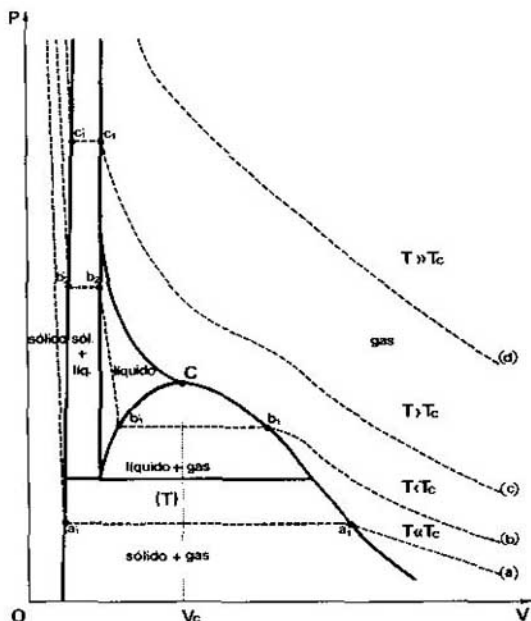


Fig. 9. Diagrama de fase en el plano  $V - p$ . Las líneas llenas delimitan fases: las líneas de trazos  $(a)$ ,  $(b)$ ,  $(c)$  y  $(d)$  son isotermas. Los puntos  $a_1$  y  $a_1'$  de la isoterma  $(a)$  indican los volúmenes a los cuales el gas inicia y termina el proceso de solidificación respectivamente. La isoterma entre esos puntos es horizontal, lo que indica que mientras disminuye el volumen la presión permanece constante y el gas va pasando a sólido.



## ALGUNAS APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA A SISTEMAS SIMPLES

### 1. GAS IDEAL

Se define al *gas ideal* como el sistema termodinámico cuya ecuación de estado es:

$$pV = KT \quad [106]$$

donde  $p$ ,  $V$  y  $T$  son los parámetros termodinámicos presión, volumen y temperatura, respectivamente.  $K$  es una constante. Si  $N$  es el número de moles que contiene el sistema, la constante  $K$  está dada por  $K = NR$ , donde  $R = 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , y se denomina *constante del gas*. Si la cantidad de materia presente en el sistema se expresa en moléculas y no en moles, la constante es  $K = nR/N_A = nk$ , donde  $N_A = 6,02296 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$  es el número de Avogadro y  $k = 1,3803 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$ , se denomina *constante de Boltzman*.

Quando la temperatura es mucho mayor que la temperatura crítica ( $T > 2T_c$ ) todos los gases reales se comportan de acuerdo con la ecuación de estado [106]. Por esta razón resulta de interés aplicar la termodinámica desarrollada en los dos capítulos anteriores, al estudio de un gas ideal.

El primer resultado que se obtiene es que la energía interna de un gas ideal es independiente del volumen. A partir de la ecuación [64] se tiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \quad [107]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad [108]$$

Como  $dS$  es un diferencial exacto las derivadas cruzadas son iguales ( $\partial^2 S / \partial T \partial V = \partial^2 S / \partial V \partial T$ ) y se tiene:

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right) = 0 \quad [109]$$

Si se aplica ahora la ecuación [106] resulta que en el caso de un gas ideal es:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad [110]$$

El resultado recién obtenido permite hallar una relación simple entre el calor específico a volumen constante y a presión constante de un

gas ideal. Al reemplazar la ecuación [110] en la ecuación [14] y teniendo en cuenta la ecuación [15], se obtiene:

$$dQ = C_v dT + p dV = C_v dT + d(pV) - V dp \quad [111]$$

Sustituyendo  $pV = NRT$  resulta:

$$dQ = (C_v + NR) dT - V dp \quad [112]$$

y la capacidad calorífica a presión constante resulta:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = C_v + NR \quad [113]$$

La ecuación [113] se denomina *relación de Mayer*.

Considérese ahora que el sistema realiza una transformación adiabática, es decir, una transformación reversible durante la cual el sistema no intercambia calor con su entorno,  $dQ = 0$ . Aplicando la ecuación [111]:

$$C_v dT + p dV = 0 \quad [114]$$

Reemplazando  $p$  por  $NRT/V$  en la ecuación [114] queda

$$\frac{dT}{T} + \frac{NR}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \quad [115]$$

Si se integra la ecuación [115], suponiendo que la capacidad calorífica es constante, se obtiene:

$$\ln T + \frac{NR}{C_v} \ln V = \text{constante} \quad [116]$$

Si se define  $\gamma = C_p/C_v$ , resulta

$$\frac{NR}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1 \quad [117]$$

y la ecuación que rige la transformación adiabática de un gas ideal resulta

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}, \quad [118]$$

o las equivalentes

$$pV^\gamma = \text{constante} \quad [118a]$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{constante} \quad [118b]$$

Finalmente, calculemos el trabajo que realiza el gas ideal cuando su volumen pasa de  $V_1$  a  $V_2$  siguiendo dos trayectorias distintas: a) isotérmica, b) adiabática. Cuando la transformación es isotérmica,  $pV = p_1 V_1$ , y entonces el trabajo realizado por el sistema es:

$$\begin{aligned}
 -W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 -W &= NRT \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}
 \tag{119}$$

Cuando la transformación es adiabática,  $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$ , y el trabajo realizado por el sistema es:

$$\begin{aligned}
 -W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\
 -W &= \frac{1}{\gamma-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)
 \end{aligned}
 \tag{120}$$

Si se aplica la ecuación de estado [106] el trabajo es (véase la ecuación [117]):

$$-W = \frac{NR}{\gamma-1} (T_1 - T_2) = C_V (T_1 - T_2)
 \tag{121}$$

Este resultado dice que cuando un gas ideal realiza una expansión adiabática,  $V_2 > V_1$ , su temperatura disminuye,  $T_2 < T_1$ .

Hay muchos ejemplos más de la utilización de la ecuación [106], pero la falta de espacio impide ocuparse de ellos. Remitimos al lector a la bibliografía, por cierto incompleta, correspondiente a esta Parte I.

39

## 2. GAS REAL

Al finalizar el capítulo 2 se indicó que la curva de tensión de vapor termina abruptamente en el punto crítico  $C$ . A temperaturas mucho mayores que la temperatura crítica y a bajas densidades, una sustancia real se comporta de la manera descrita por la ecuación de estado de un gas ideal (véase isoterma 1 de la Fig. 9a). En esta región las isotermas tienen la forma de hipérbolas equiláteras de acuerdo con lo que establece la ecuación [106],  $pV = \text{constante}$ . Para temperaturas cercanas y por encima de la temperatura crítica, la isoterma que descri-

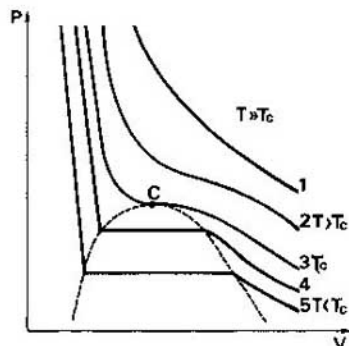


Fig. 9a. Diagrama  $V - p$ . Isotermas para el gas y el líquido tomadas de la figura 9.

be una sustancia real deja de tener la forma de hipérbola y en consecuencia [106] deja de describir su comportamiento adecuadamente (véase isoterma 2 de la Fig. 9a). Más aún, para valores de la temperatura por debajo de la temperatura crítica, la ecuación [106] falla totalmente ya que las isotermas presentan una porción recta horizontal correspondiente a la coexistencia de las fases líquida y gaseosa (véase isotermas 4 y 5 de la Fig. 9a). La isoterma que pasa por  $C$ , denominada *isoterma crítica*, tiene la particularidad de poseer en el punto crítico un punto de inflexión de pendiente horizontal (véase isoterma 3 de la figura 9a). Esta doble propiedad se expresa por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad [122]$$

Una ecuación de estado simple que expresa razonablemente el comportamiento de un gas real, fue propuesta por van der Waals en 1873. La conocida ecuación (de estado) de van der Waals es:

$$\left(p + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - bN) = NRT \quad [123]$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes positivas características del gas que se considere;  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $N$ , y  $R$  son los parámetros termodinámicos que se utilizaron en el capítulo 3 §1. La constante  $b$  tiene por objeto restringir el volumen disponible para cada molécula por el volumen finito que ocupan las demás. La constante  $a$  se vincula con las fuerzas atractivas intermoleculares.

El éxito obtenido por la ecuación de van der Waals al predecir el comportamiento de los gases reales en un amplio intervalo de temperaturas justifica que se empiece por estudiar sus propiedades. El primer resultado que se obtiene es que la energía interna de un tal gas no es independiente del volumen como ocurre en el gas ideal (ecuación [110]). De la ecuación [109], válida para cualquier sistema termodinámico, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad [124]$$

Utilizando para  $p$  la ecuación [123] resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a\frac{N^2}{V^2} \quad [125]$$

Naturalmente, la ecuación de van der Waals tiene como caso especial el gas ideal cuando  $a = b = 0$ . La ecuación [125] se convierte en la correspondiente a un gas ideal cuando  $a = 0$  (ecuación [110]).

A partir de la ecuación [14] se puede obtener el resultado general

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [126]$$

Para un gas de van der Waals es

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (V - Nb) \left[ T - \frac{2aN}{RV} \left( \frac{V - Nb}{V} \right)^2 \right]^{-1} \quad [127]$$

y la ecuación [126] se convierte en la:

$$C_p - C_v = NR \cdot \left[ 1 - \frac{2aN}{RTV} \left( \frac{V - Nb}{V} \right)^2 \right]^{-1} \quad [128]$$

Naturalmente cuando  $a$  y  $b$  tienden a cero la ecuación [128] se convierte en la relación de Mayer de los gases ideales (ecuación [113]).

La ecuación de van der Waals tiene otra virtud que conviene destacar y es dar una buena descripción cualitativa y en cierta medida cuantitativa del fenómeno de condensación. En la figura 10 se han representado varias isotermas de van der Waals [123]. Se pueden observar

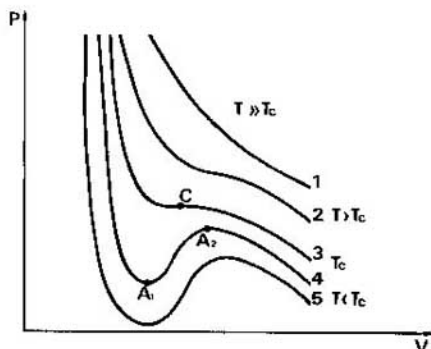


Fig. 10. Isothermas de van der Waals.

las siguientes propiedades. En primer lugar, la ecuación de van der Waals provee una isoterma con un punto de inflexión horizontal (véase isoterma 3 de la Fig. 10). En consecuencia predice una temperatura crítica  $T_c$ . Las coordenadas del punto crítico se obtienen combinando las ecuaciones [122] y [123]. Un sencillo cálculo da la solución

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad [129]$$

La forma de las isothermas por encima del punto crítico están, como se ha indicado, en buen acuerdo con datos de origen experimental por lo menos a densidades no muy altas. Una consecuencia importante de la ecuación de van der Waals se obtiene cuando las constantes fenomenológicas  $a$  y  $b$  se eliminan mediante [129] en función de  $p_c$ ,  $V_c$  y  $T_c$ . Si se definen las variables reducidas adimensionales

$$\tilde{p} = p/p_c, \quad \tilde{V} = V/V_c, \quad \text{y} \quad \tilde{T} = T/T_c \quad [130]$$

la ecuación de van der Waals resulta entonces:

$$\left( \tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2} \right) \left( \tilde{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tilde{T} \quad [131]$$

Esta ecuación implica que, en variables reducidas adecuadas, todas las sustancias (para las cuales vale la ecuación de van der Waals) obedecen

La misma ecuación de estado. Esta importante ley de estados correspondientes es válida para una clase numerosa de sustancias, aún cuando la ecuación no sea de la forma [131].

Si ahora se consideran temperaturas por debajo de  $T_0$ , se ve de inmediato una falla muy conspicua. Las isoterma de van der Waals poseen, en vez de la característica recta horizontal que corresponde a la coexistencia de dos fases, un lazo continuo con un máximo y un mínimo. Un lazo de ese tipo no puede representar estados físicos aceptables, ya que en la parte ascendente del lazo, indicado por  $A_1A_2$  en la isoterma 4 de la figura 10, cualquier estado tendría una compresibilidad negativa (la presión crecería cuando aumenta el volumen) y sería termodinámicamente inestable. Esta falla de la ecuación de van der Waals se supera con el siguiente argumento debido a Maxwell; por debajo de  $T_0$  se debe modificar la ecuación de van der Waals reemplazando el lazo por un segmento horizontal que represente la coexistencia de las fases. La regla requerida para fijar la posición de esta recta resulta del hecho experimental que el segmento debe representar dos fases en equilibrio y por lo tanto desde el punto de vista termodinámico, se requiere tener potenciales químicos iguales (ecuación [104]). Si se indica con  $\mu_L$  y  $\mu_G$  los potenciales químicos de las fases líquida y gaseosa, respectivamente, resulta:

$$0 = \mu_G - \mu_L = \int_L^G d\mu = \int_L^G V dp = \int_{V_L}^{V_G} V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad [132]$$

Para escribir [132] se utilizó el hecho de saber que sobre una isoterma (temperatura constante), vale sencillamente la relación  $d\mu = V dp$ . El significado de la ecuación [132] es que las áreas sombreadas de la figura 11 deben ser iguales. Esto se denomina la *regla de áreas iguales de Maxwell*.

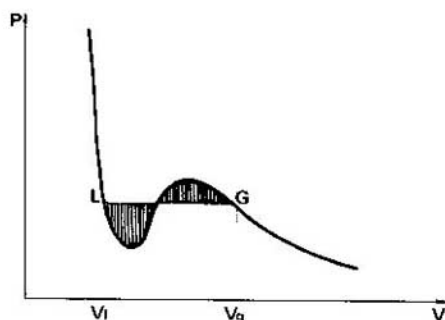


Fig. 11. Construcción de Maxwell. La línea horizontal LG se dibuja de modo que las áreas sombreadas sean iguales.

La construcción de Maxwell es una receta ad-hoc que funciona siempre que se acepte de antemano la existencia de una región de coexistencia de fases. Por ello la teoría de van der Waals no es estrictamente una teoría de transiciones de fase. Profundizar sobre este tema excedería el plan propuesto para esta monografía.

Como otro ejemplo de gas real consideremos el cálculo de la energía interna  $U = U(T)$  de un gas contenido en un volumen  $V$  cuya ecuación de estado es:

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad [133]$$

A partir de la ecuación [74] se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad [134]$$

y utilizando el Cuadro I:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad [135]$$

Reemplazando  $p$  por la ecuación [133] que define al gas objeto de estudio, se obtiene la ecuación diferencial:

$$\frac{dU}{U} = 4 \frac{dT}{T}$$

la cual integrada resuelve el problema:

$$U(T) = CT^4 \quad [136]$$

donde  $C$  es la constante de integración, que incluye el volumen como factor lineal.

Algo más debe decirse acerca de la ecuación [133]. Ésta es la ecuación de estado de un gas particular, encerrado en un recipiente de volumen  $V$ , y no es sino un modelo que describe las propiedades de la radiación electromagnética dentro de una cavidad de paredes reflectantes a temperatura constante. Las partículas que forman este gas se denominan fotones, que se mueven a la velocidad de la luz. La ecuación [136] no es otra cosa que la ley de Stefan-Boltzmann de la radiación, ampliamente confirmada por la experiencia.

Una aproximación de la ecuación de estado de un gas real adecuada para presiones moderadamente bajas se puede escribir

$$pV = RT + B(T)p \quad [137]$$

donde  $B(T)$  es sólo función de la temperatura y depende del potencial de interacción entre pares de moléculas. La ecuación [137] muestra los dos primeros términos del denominador desarrollo virial de la ecuación de estado.

Se calculará el coeficiente de Joule-Kelvin (véase capítulo 1, § 3) de un gas que se comporta de acuerdo con la ecuación [137]. Siguiendo el procedimiento indicado en el capítulo 2, § 2, el coeficiente de Joule-Kelvin se puede escribir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right\}$$

donde además se han utilizado la ecuación [21], la ecuación [75] y el Cuadro I. Para el gas que se está considerando el coeficiente de Joule-Kelvin es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left\{ \frac{1}{C_p} T \frac{\partial B}{\partial T} - B \right\}$$

Para cada valor de la presión existe un valor de la temperatura donde el coeficiente de Joule-Kelvin cambia de signo. Esto sucede cuando  $T(\partial B/\partial T) = B$ , y tal temperatura se denomina temperatura de inversión  $T_I$ . Por encima de la temperatura de inversión,  $T(\partial B/\partial T)$  es menor que  $B$  y la temperatura del gas aumenta al expandirse. Por el contrario, cuando la temperatura es menor que la temperatura de inversión el gas se enfría al expandirse.

### 3. FUERZA ELECTROMOTRIZ DE CELDAS QUÍMICAS

En esta aplicación de la termodinámica se considera el trabajo que el sistema debe realizar, por unidad de carga eléctrica, para que la carga recorra una trayectoria cerrada. El trabajo así definido se denomina fuerza electromotriz,  $\epsilon$ . Si se indica con  $\mathbf{E}$  el campo eléctrico, la fuerza electromotriz se define:

$$\epsilon = \oint_C \mathbf{E} \cdot d\vec{l} \quad [138]$$

44

Lo que interesa es hallar la variación de la energía interna del sistema. Tal sistema se denomina *celda electroquímica*, y de acuerdo con la definición de fuerza electromotriz, el trabajo que se realiza para que una carga  $q$  recorra el circuito se expresa por:

$$\Delta W = q\epsilon \quad [139]$$

Naturalmente, cuando una carga recorre un circuito se puede hablar de corriente eléctrica. El trabajo necesario para que se establezca una corriente eléctrica lo toma la celda de reacciones químicas que se producen en su interior (véase la Fig. 12). Consideraremos que la transformación es reversible, es decir que si se fuerza el paso de corriente eléctrica en sentido contrario, se realiza trabajo sobre el sistema y las reacciones químicas tienen lugar en sentido inverso.

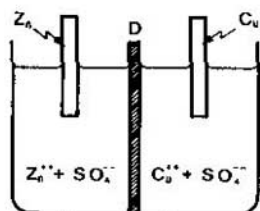


Fig. 12. Celda electroquímica de Daniell. La pared  $D$  sólo permite el paso de los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Suponemos que la energía interna sólo depende de la temperatura  $U = U(T)$  y la transformación reversible se realiza isotérmicamente. En tal caso la ecuación [71] permite escribir:



$$\Delta W = -\Delta F \quad [140]$$

Del Cuadro I obtenemos que

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad [141]$$

Finalmente, de las ecuaciones [139], [140] y [141] se obtiene la denominada *ecuación de Helmholtz*:

$$\varepsilon - T \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{q} \quad [142]$$

Si la transformación es además adiabática, es decir, no ocurre intercambio de calor entre la celda y su entorno, el último término de la ecuación [141] se anula y se tiene:

$$q\varepsilon = -\Delta U \quad [143]$$

Resulta en consecuencia que en la ecuación [142] el término  $T(\partial\varepsilon/\partial T)_V$ , representa el efecto del calor intercambiado con el entorno cuando se produce el flujo de corriente.

Si la transformación termodinámica que ocurre en la celda se realiza de manera que las variables a tener en cuenta son presión y temperatura, se obtiene una expresión similar a la ecuación [142], que se denomina *ecuación de Gibbs*:

$$\varepsilon - T \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{q} \quad [144]$$

En los problemas de electroquímica se utiliza como unidad de carga eléctrica el faraday,  $F$ , que se define como la carga de un mol de electrones. Numéricamente se obtiene como el producto de la carga de un electrón  $e = 1,6021 \times 10^{-19}$  C por el número de Avogadro  $N_A$ . En consecuencia, cuando en los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en los electrodos de la celda se deposita una masa de metal igual a su equivalente grammo, el valor de la carga  $q$  en la ecuación [142] o en la [144] es

$$q = nF \quad [145]$$

donde  $n$  indica la carga del catión que interviene en la semireacción.

El cambio en energía ( $\Delta U$  ó  $\Delta H$ ) que se produce al llevar a cabo la reacción química se denomina calor de reacción.

Si se conocen el calor de reacción y la variación de fuerza electromotriz con la temperatura, es posible calcular la fuerza electromotriz que produce cualquier celda electroquímica. En el caso de la celda de Daniell (Fig. 12) se han determinado experimentalmente:

$$\begin{aligned} -\Delta U &= 231 \times 10^3 \text{ J}, \quad \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = 4,3 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \text{ a} \\ T &= 273,15 \text{ K} \end{aligned}$$

Utilizando las ecuaciones [142] y [145], con  $n = 2$ , resulta

$$c = 1,08 \text{ V}$$

que coincide, dentro de una aproximación del 1%, con el valor medido.

#### 4. SISTEMAS ELECTROMAGNÉTICOS

En esta última sección de la primera parte del texto nos interesa echar un rápido vistazo a las aplicaciones de la termodinámica a sistemas afectados por un campo eléctrico y/o magnético.

El interés primordial es determinar el trabajo de origen eléctrico y/o magnético hecho por el sistema termodinámico de interés para poder aplicar las expresiones termodinámicas ya obtenidas. Con tal objeto se recordarán en forma somera las magnitudes fundamentales que caracterizan el sistema. Si se supone la existencia de un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y se coloca en él una sustancia dieléctrica, se observa un efecto de polarización eléctrica descrito por el vector polarización eléctrica  $\mathbf{P}$ . La composición de los vectores  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{P}$  permite definir el campo vectorial de desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$ , que está directamente relacionado con las cargas que genera el campo eléctrico. Las relaciones que vinculan las distintas magnitudes eléctricas, en cada punto del espacio, son:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad [146]$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ &= \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \end{aligned} \quad [147]$$

en que  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica de la sustancia dieléctrica considerada y  $\chi_e$  es la susceptibilidad eléctrica de la misma.

Si de alguna manera se produce un incremento  $d\mathbf{D}$  del campo  $\mathbf{D}$ , el trabajo  $\Delta W$  que se realiza sobre el sistema es

$$\Delta W = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} dV \quad [148]$$

donde la integral se extiende sobre todo el volumen  $V$  en que existe campo eléctrico. Análogamente, en el caso del magnetismo, se define en cada punto el vector inducción magnética  $\mathbf{B}$ . Como análogo al vector polarización eléctrica, se define la polarización magnética o magnetización  $\mathbf{M}$ . La composición de los vectores  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{M}$  permite definir el vector intensidad de campo magnético  $\mathbf{H}$ . Las relaciones que vinculan las distintas magnitudes magnéticas son:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad [149]$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \\ &= \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H} = \mu \mathbf{H}, \end{aligned} \quad [150]$$

$\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío,  $\mu$  es la permeabilidad magnética de la sustancia y  $\chi_m$  su susceptibilidad magnética.

Si de alguna manera se produce un incremento  $d\mathbf{B}$  del campo  $\mathbf{B}$ , el trabajo  $\Delta W$  que se realiza sobre el sistema es:

$$\Delta W = \int_V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} dV \quad [151]$$

donde la integración se extiende a todo el volumen  $V$  donde existe campo magnético.

En general, tanto el trabajo eléctrico (ecuación [148]) como el trabajo magnético (ecuación [151]) se pueden obtener directamente de las ecuaciones de Maxwell sobre el electromagnetismo:

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad [152a]$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \vec{j} \quad [152b]$$

El trabajo que se realiza sobre el sistema en el tiempo  $dt$  es:

$$\Delta W = \int_V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} dV + \int_V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} dV \quad [153]$$

El primer término del segundo miembro es el trabajo eléctrico y el segundo término es el trabajo magnético.

Si se considera el trabajo por unidad de volumen debido a la acción de origen electromagnético, la expresión diferencial de la ecuación [153] es de la forma sugerida al definir en forma amplia el diferencial de trabajo en su contribución a la variación de energía interna del sistema termodinámico (capítulo I, § 3, ecuación [28]).



# PARTE II



## INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS GENERALES

## 1. CONCEPTOS BÁSICOS. DEFINICIONES

El objeto de la mecánica estadística es interpretar o predecir el comportamiento macroscópico de un sistema termodinámico a partir del comportamiento microscópico de sus componentes. Como se dijo en la introducción, en este texto se estudian las propiedades de los sistemas termodinámicos en equilibrio, sin tener en cuenta de qué manera o con qué velocidad se ha alcanzado dicho estado.

Antes de plantear explícitamente el problema con que se enfrenta la mecánica estadística se definirán con precisión los términos que se emplean:

a) En la primera parte del texto se definió el sistema termodinámico. En lo sucesivo nos referiremos a él como *sistema*.

b) Se reserva la expresión *elemento* para indicar en forma genérica los componentes del sistema. En todos los casos los elementos que forman el sistema son *indistinguibles*.

Analizando algo más a fondo el objeto de la mecánica estadística nos encontramos que intenta vincular las propiedades macroscópicas del sistema, que se expresan en términos de conceptos termodinámicos, tales como temperatura, presión, entropía, cantidad de calor, calor específico, etc., con las propiedades microscópicas de los elementos constituyentes, que se expresan en términos esencialmente mecánicos tales como posición, masa, fuerza, etc. Media en consecuencia un abismo que habrá que salvar si se quiere hallar el vínculo entre las propiedades macroscópicas del sistema y las propiedades microscópicas de los elementos que lo forman. Tender un puente sobre tal abismo es esencialmente el objeto de la mecánica estadística. Con el objeto de buscar el vínculo deseado estudiaremos las analogías posibles entre propiedades termodinámicas y mecánicas.

Sabemos que la entropía de un sistema aislado tiende a crecer (o por lo menos no decrece) como consecuencia de cualquier transformación termodinámica (vease la ecuación [1-62]). Como se verá en lo que sigue ésta es también una característica del concepto "mecánico" de desorden, entre los elementos que forman el sistema.

Naturalmente se debe dar un significado preciso al concepto de desorden. Antes de ello, se tratará de entenderlo con algunos ejemplos. La idea general es la siguiente: si un trozo de hielo se funde, transformándose en líquido, la entropía aumenta (capítulo 1, § 8). También es evidente que el proceso de fusión ha destruido el orden en que se en-

contraban las moléculas del sólido. Si con el mismo criterio que la palabra desorden se utiliza la palabra *ignorancia* se ve que nuestro preciso conocimiento sobre la posición de los elementos en el sólido ha disminuido con la fusión; es decir la ignorancia acerca de la ubicación de los elementos ha aumentado.

Se deja al lector la tarea de buscar otros ejemplos que ilustren similares analogías de comportamiento entre entropía por un lado y desorden o ignorancia por el otro.

Pareciera entonces posible asociar la entropía del sistema con el desorden o ignorancia de la posición de los elementos que lo componen. Sin embargo, será más prudente asociar la entropía con total ignorancia, en vez de asociarla sólo con la ignorancia de la posición de los elementos.

52 La cuestión radica en dar un significado preciso al concepto de ignorancia, y hallar la relación funcional que lo vincule con el de entropía. Trataremos de cumplir este objetivo considerando por analogía un mazo de naipes, donde el mazo representa el sistema y los naipes, los elementos. Si los elementos (naipes) se encuentran originalmente ordenados por palos y por valores (ya sea crecientes o decrecientes), ello corresponderá a un estado de orden total (correspondiendo a un estado de entropía cero). Es decir, que existe una única disposición posible de los elementos en el sistema, y conocemos perfectamente la posición de cada naip. Si se barajan las cartas (correspondiendo a una agitación térmica debida a un aumento de la temperatura) aumenta nuestra ignorancia respecto de la posición de un naip dado (correspondiendo a un aumento de la entropía). El problema es cómo medir nuestra ignorancia. Para intentar esta medida volvamos a considerar el mazo perfectamente ordenado, extraigamos uno de los naipes al azar y coloquémoslo en otra posición cualquiera. Si el número total de naipes es  $N$ , tendremos  $N$  disposiciones distintas, igualmente posibles. Supongamos ahora que son dos los naipes que se extrajeron y se han vuelto a colocar en otra posición cualquiera. El número de disposiciones distintas e igualmente posibles es ahora  $N(N-1)$ . Se observa que el aumento de nuestra ignorancia acerca de la disposición de los naipes en el mazo (que se corresponde con el aumento del desorden) está asociado con el número de disposiciones distintas igualmente posibles. En consecuencia podemos proponer como medida de nuestra ignorancia el número de disposiciones distintas de los naipes, igualmente posibles, para el estado que se considere. Es importante considerar que, *a priori*, todas las disposiciones distintas son igualmente posibles, a punto tal que se le suele dar a este hecho la jerarquía de un postulado: El postulado de igual probabilidad "*a priori*".

El número de disposiciones distintas de los elementos de un sistema dado se indicará en la letra  $\Omega$ .

Consideremos ahora dos mazos de naipes que se barajan independientemente. ¿Cuál es el número  $\Omega$  de disposiciones igualmente probables del sistema formado por los dos mazos de naipes? Si indicamos por  $\Omega_1$  el número de disposiciones igualmente probables de uno de



los mazos en el estado que se considere, y con  $\Omega_2$  el correspondiente al otro mazo, resulta ser:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad [1]$$

Termodinámicamente, si  $S_1$  y  $S_2$  indican la entropía de dos sistemas independientes, la entropía total  $S$  está dada de acuerdo con el capítulo 1, § 8, por

$$S = S_1 + S_2 \quad [2]$$

Hemos encontrado una propiedad termodinámica  $S$  y una medida  $\Omega$  de nuestra ignorancia, que se comportan de manera tal que:

a) A un aumento de  $S$  corresponde un aumento de  $\Omega$  (y viceversa).

b) Cuando se consideran dos sistemas independientes, a la propiedad aditiva de  $S$  le corresponde la propiedad multiplicativa de  $\Omega$ .

Por lo tanto la función que vincule  $S$  y  $\Omega$  deberá ser tal que:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad [3]$$

Existe una, y sólo una, función que verifica la condición [3]. Tal función es la función logarítmica.

En consecuencia, se puede establecer como conexión entre las propiedades termodinámicas (macroscópicas) del sistema y las propiedades microscópicas de sus elementos, la ecuación:

$$S = k \ln \Omega \quad [4]$$

donde  $k$  es una constante que hay que determinar.

Debemos ser claros en el sentido de que la ecuación [4] no ha sido obtenida rigurosamente, pero aun así permite establecer un vínculo aceptable entre las propiedades termodinámicas y las propiedades microscópicas. La validez de la ecuación [4] será aceptada si los resultados teóricos obtenidos concuerdan con los obtenidos experimentalmente.

En consecuencia, si se desea estudiar el comportamiento de un sistema termodinámico cualquiera, se calcula  $\Omega$ , y a partir de  $\Omega$  se calcula  $S$ , y entonces es posible calcular todas las propiedades termodinámicas de tal sistema utilizando el Cuadro I de la Parte I. Ahora bien, el Cuadro I nos muestra que no sólo se debe conocer un valor fijo de la entropía, sino que se debe conocer la entropía como función de los parámetros termodinámicos del sistema. Por lo tanto, para un sistema que contiene  $N$  sistemas en un volumen  $V$  y cuya energía interna es  $U$ , no basta calcular el número  $\Omega$  para valores fijos de  $N$ ,  $U$  y  $V$ , sino que se debe hallar la dependencia de  $\Omega$  con  $N$ ,  $U$  y  $V$ .

Esto es, interesa

$$\Omega = \Omega(U, V, N) \quad [5]$$

Es conveniente destacar que en mecánica estadística sólo hay en esencia un problema: el de hallar de qué manera se puede distribuir la energía  $U$  del sistema entre los  $N$  elementos que lo forman. O, planteado más de acuerdo con la discusión previa, hallar la distribución de  $N$  elementos en los distintos estados microscópicos que pueden ocupar, compatibles con la energía interna total  $U$  del sistema.

Se discutirán por separado dos casos: a) los elementos del sistema están localizados y b) los elementos del sistema no están localizados.

## 2. SISTEMAS DE ELEMENTOS INDEPENDIENTES LOCALIZADOS

Iniciaremos el estudio considerando un sistema termodinámico compuesto por  $N$  elementos idénticos localizados en el espacio e independientes unos de otros. Por *localizado* se entiende que el elemento se puede encontrar en el entorno de una posición fija en el espacio; además puede encontrarse un, y sólo un, elemento en tal posición. Un ejemplo de sistemas localizados lo ofrece un cristal, ya que en él los átomos ocupan los puntos de un retículo. Por *independiente* se entiende que el estado del elemento en un instante dado no está afectado por el estado de ninguno de los restantes elementos, o cuando más lo está muy débilmente.

Supondremos que los elementos que forman el sistema obedecen las leyes de la mecánica cuántica. Por lo tanto, cada elemento se puede encontrar en alguno de los estados estacionarios  $\psi_l$ , con energía  $\epsilon_l$ , obtenidos a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$H\psi_l = \epsilon_l\psi_l \text{ donde } l = 1, 2, 3, \dots,$$

donde  $H$  representa el hamiltoniano del elemento.

De acuerdo con la discusión del capítulo 4, § 1, debemos considerar que:

Todos los estados estacionarios distinguibles de los elementos del sistema, que sean compatibles con los valores de  $U$ ,  $V$  y  $N$  dados, son igualmente probables, y el número de ellos es  $\Omega(U, V, N)$ .

Con el objeto de calcular  $\Omega(U, V, N)$ , supóngase que una distribución cualquiera de los elementos del sistema en sus niveles de energía permitidos es tal que se encuentran:

$n_1$	elementos en el nivel de energía $\epsilon_1$ ,
$n_2$	elementos en el nivel de energía $\epsilon_2$ ,
.....	.....
$n_i$	elementos en el nivel de energía $\epsilon_i$ ,
.....	.....

[6]

de manera que se cumpla:

$$\sum_j n_j = N, \quad [7]$$

$$\sum_j n_j \epsilon_j = U \quad [8]$$

La distribución [6] nos da un conjunto  $\{n\} = n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$  que indica el número de elementos que se encuentran en cada nivel de energía, sin especificar cuáles de ellos se encuentran en cada nivel. Sin embargo, un intercambio entre los elementos que mantenga la distribución  $\{n\}$ , dará estados distinguibles que contribuyen a  $\Omega$ . Esto es así por ser los elementos localizados (véase la Fig. 13). El número de estados distinguibles del sistema correspondiente a una dada distribución  $\{n\}$  se obtiene contando el número de maneras de repartir  $N$  objetos en cajas que contengan, la primera,  $n_1$  objetos, la segunda,  $n_2$  objetos; etc. Este número es:

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad [9]$$



55

Fig. 13. (a) El elemento localizado en  $P$  se encuentra en el nivel de energía  $\epsilon_3$  y el localizado en  $Q$  se encuentra en el nivel de energía  $\epsilon_2$ . (b) El elemento localizado en  $P$  se encuentra en el nivel de energía  $\epsilon_2$  y el localizado en  $Q$  se encuentra en el nivel de energía  $\epsilon_3$ . Se supone que los restantes elementos no han modificado su respectiva energía. Los dos estados mostrados en forma esquemática son en verdad físicamente distinguibles.

El número de todos los estados probables distinguibles,  $\Omega$ , será la suma de [9] para todas las distribuciones  $\{n\}$  posibles, compatibles con las condiciones [7] y [8]:

$$\Omega = \sum_{\{n\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad \left( \begin{array}{l} \sum_j n_j = N \\ \sum_j n_j \epsilon_j = U \end{array} \right) \quad [10]$$

El cálculo directo de la suma en la ecuación [10] es imposible. Sin embargo, como el número  $N$  es muy grande, se puede demostrar\* que

\* Esta demostración no es inmediata. El lector interesado puede consultar el libro de Rushbrooke (cita 12 de la Parte II).

sólo el término máximo contribuye efectivamente a la suma. En consecuencia se puede tomar para  $\Omega$ , no la suma, sino el término mayor de la misma. El problema se reduce a calcular el máximo de la función

$$t(\{n\}) = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad [11]$$

con las condiciones de vínculo [7] y [8].

De acuerdo con la ecuación [4] interesa  $\ln \Omega$ , y siendo la función logarítmica una función monótona, la distribución  $\{n\}$  para la cual  $t(n)$  es un máximo, será la misma para la que  $\ln t(n)$  resulta máximo.

Si las condiciones de vínculo se incorporan de acuerdo con el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, la función  $T(n)$ , cuyo máximo se debe calcular, es:

$$T(n) = \ln t(n) + \alpha \sum_j n_j + \beta \sum_j n_j \epsilon_j \quad [12]$$

El máximo de  $T(n)$  se obtiene para el conjunto  $\{n\}$  que satisfaga:

$$\sum_j \frac{\partial T(n)}{\partial n_j} \delta n_j = 0 \quad [13]$$

56

Como los  $n_j$  y  $N$  son números muy grandes se puede utilizar para los logaritmos de los factoriales, la fórmula de Stirling:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad [14]$$

Luego de cálculos directos en los que los  $n_j$  son tratados como si fueran variables continuas, la ecuación [13] toma la siguiente forma:

$$\sum_j (-\ln n_j + \alpha + \beta \epsilon_j) \delta n_j = 0 \quad [15]$$

Dado que las variaciones  $\delta n_j$  son independientes, la suma se anulará sólo si se anula cada uno de los coeficientes de los  $\delta n_j$ :

$$-\ln n_j^* + \alpha + \beta \epsilon_j = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad [16]$$

Se ha indicado con un superíndice \* al conjunto de valores  $\{n_j^*\}$  para los cuales  $\ln t$  es máximo, y se los denomina números de ocupación del sistema. A partir de la ecuación [16] se obtiene:

$$n_j^* = e^{\alpha + \beta \epsilon_j}, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad [17]$$

y

$$\Omega \approx t(\{n^*\}) = \frac{N!}{\prod_j n_j^{*!}} \quad [18]$$

A partir de las ecuaciones [17] y [18], utilizando la relación  $S = k \ln \Omega$  se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema de nuestro interés.

### 3. IDENTIFICACIÓN DE $\beta$ . FUNCIÓN DE PARTICIÓN

Con los resultados obtenidos en la sección anterior y teniendo en cuenta la relación inicial (ecuación [4]) se puede calcular las propiedades termodinámicas de un sistema de elementos independientes localizados:

$$S = k \ln \Omega = k \ln N! - k \sum_j \ln n_j^{*!} \quad [19]$$

Utilizando la fórmula de Stirling (ecuación [14]):

$$\begin{aligned} S &= k \left[ N \ln N - \sum_j n_j^* \ln n_j^* \right] \\ &= k \left[ N \ln N - \sum_j n_j^* (\alpha + \beta \epsilon_j) \right] \\ &= k [N \ln N - \alpha N - \beta U] \end{aligned} \quad [20]$$

Si en la ecuación [17] sumamos sobre todos los  $j$  se obtiene:

$$N = \sum_j n_j^* = e^{\alpha} \sum_j e^{\beta \epsilon_j} \quad [21]$$

de donde

$$\ln N - \alpha = \ln \sum_j e^{\beta \epsilon_j} \quad [22]$$

Reemplazando en la ecuación [20] resulta:

$$S = k [N \ln \sum_j e^{\beta \epsilon_j} - \beta U] \quad [23]$$

La ecuación [23] da la entropía del sistema cuya energía interna total es  $U$  y que está compuesto por  $N$  elementos localizados independientes, en función de los niveles de energía accesibles a los elementos. Resta por determinar el significado de las constantes  $k$  y  $\beta$ .

Si se observa el Cuadro I, se encuentra la relación termodinámica:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T} \quad [24]$$

Por otra parte, si se deriva la ecuación [23] respecto a  $U$  se tiene:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = -k\beta + \frac{\partial S}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} \quad [25]$$

donde el segundo término proviene de la relación implícita entre  $\beta$  y  $U$  (véanse las ecuaciones [8] y [17]) y su valor es igual a cero.

Con este resultado la ecuación [25] resulta:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = -\kappa\beta \quad [26]$$

Comparando las ecuaciones [24] y [26] se obtiene el significado físico de  $\beta$ :

$$\beta = -\frac{1}{\kappa T} \quad [27]$$

Reemplazando  $\beta$  en la ecuación [23] se obtiene la siguiente expresión de la entropía

$$S = N\kappa \ln \sum_j e^{-\epsilon_j/\kappa T} + \frac{U}{T} \quad [28]$$

Si recurrimos nuevamente al Cuadro I (como se va a hacer constantemente en este desarrollo de la mecánica estadística) se encuentra que la ecuación [28] permite expresar la energía libre del sistema en función de los niveles de energía accesibles a los elementos que lo forman:

$$F = -N\kappa T \ln \sum_j e^{-\epsilon_j/\kappa T} \quad [29]$$

Naturalmente, es posible ya determinar todas las propiedades termodinámicas del sistema.

58

Si se examinan las ecuaciones que permiten calcular las propiedades termodinámicas  $S$  o  $F$  se encuentra que los niveles de energía de los elementos que forman el sistema aparecen como la suma de los exponenciales  $\sum_j \exp(-\epsilon_j/\kappa T)$ . Dado que esta suma brinda el vínculo con las propiedades microscópicas se la distingue con un nombre especial: *función de partición*  $Q$ .

$$Q = \sum_j e^{-\epsilon_j/\kappa T} \quad [30]$$

Calculada la función de partición  $Q$  para los elementos que forman un sistema, se pueden calcular todas sus propiedades termodinámicas.

Véase un ejemplo: Calcular el calor específico de un sólido cristalino supuesto formado por  $N$  átomos cada uno de los cuales oscila armónicamente con respecto a cada punto del reticulado, con igual frecuencia.

Debido a que cada oscilador se mueve en tres dimensiones, nos ocupamos de sus componentes, por lo que el conjunto que se debe estudiar se compone de  $3N$  osciladores lineales independientes, localizados. Los niveles de energía correspondientes a un oscilador lineal son:

$$\epsilon_j = \left(j + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad [31]$$

donde  $h = 6,62 \times 10^{-27}$  erg . s es la constante de Planck.

La función de partición del elemento es:

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\epsilon_j/kT} = e^{-h\nu/2kT} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-h\nu j/kT} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad [32]$$

Reemplazando en la ecuación [29] se obtiene la energía libre de Helmholtz:

$$F = \frac{3}{2}NkT + 3NkT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \quad [33]$$

Tenemos prácticamente resuelto ya el ejemplo porque el Cuadro I permite calcular la energía interna U:

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)$$

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{3NkT}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad [34]$$

de donde surge inmediatamente la capacidad calorífica  $C_V$ :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad [35]$$

El ejemplo discutido fue propuesto por Einstein (1907) y el resultado obtenido significó el primer triunfo de la combinación de la mecánica estadística con la mecánica cuántica, ya que permitió describir en forma cualitativamente correcta el comportamiento de  $C_V$  cuando  $T \rightarrow 0$  K. Por otra parte, cuando la temperatura es muy elevada ( $kT \gg h\nu$ ) resulta:

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{3NkT}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots} \approx \frac{3}{2}NkT + 3NkT \quad [36]$$

y

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \approx 3Nk, \quad [37]$$

que no es sino el resultado previsto por la *Ley de Dulong y Petit* si se identifica  $k$  con la constante de Boltzmann:  $k = 1,38 \times 10^{-16}$  erg/grado. Si se elige  $N$  como el número de Avogadro es  $Nk = R$  y  $C_V \approx 6$  cal/grado-mol.

#### 4. SISTEMAS DE ELEMENTOS INDEPENDIENTES NO LOCALIZADOS

Considérese ahora un sistema cuyos elementos son idénticos, independientes y no localizados, y trátase de calcular el número  $\Omega(U, V, N)$  de estados distinguibles del sistema. Para ello supóngase primero que es posible rotular cada uno de los  $N$  elementos de manera tal que se pueda determinar su estado en cada instante. De ser así, el número  $\Omega(U, V, N)$  será el mismo que el obtenido en el caso de elementos localizados (véase la Fig. 14).

Sin embargo, no es realmente posible asignarle un rótulo a cada elemento, y en el caso de la figura 14 los dos estados son físicamente

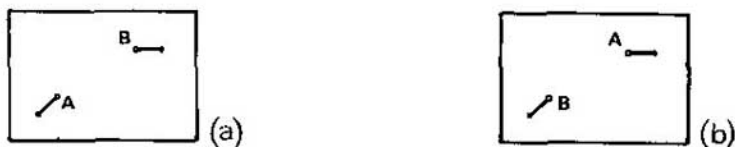


Fig. 14 En la parte (b) las dos partículas han intercambiado posición y velocidad, con respecto a la parte (a). Los dos estados mostrados en forma esquemática son físicamente indistinguibles.

indistinguibles, por lo que se habrá contado *dos veces* las disposiciones físicamente distinguibles.

Antes de discutirlo que sucede con los  $N$  elementos independientes no localizados volvamos al caso de elementos localizados. Ya se ha dicho que los elementos son idénticos y que lo que se rotula son los sitios del reticulado. En el ejemplo de la figura 13 todo lo que se puede decir es que el elemento localizado en  $P$  se encuentra en el estado  $\epsilon_i$ , y que el elemento localizado en  $Q$  se encuentra en el estado  $\epsilon_j$ , pero no modifica el cálculo de  $\Omega$  cualquier intercambio de elementos con tal que el estado que ocupa el sistema en cada sitio no cambie.

Volviendo al caso de elementos no localizados encontramos que no existe un análogo de aquel reticulado que permita individualizar *sitios*. Si el sistema está compuesto por  $N$  elementos que rotulamos con  $1, 2, \dots, \dots, N$  cualquier estado particular del sistema es uno de los  $N!$  estados que se pueden obtener permutando los  $N$  rótulos. Estos  $N!$  estados sólo serán físicamente distinguibles si es posible asignar tales rótulos a los elementos considerados. En caso contrario se están contando  $N!$  veces las mismas disposiciones físicamente distinguibles.

Como en realidad no es posible asignar rótulos a los elementos no localizados, el número de estados físicamente distinguibles, compatibles con los parámetros  $U, V$  y  $N$ , es el correspondiente valor para elementos localizados, dividido por  $N!$

Debemos advertir en este punto que la aparición de  $N!$  surge como un efecto no cuántico, habiendo seguido el tratamiento propuesto por Rushbrooke.<sup>(11-12)</sup> Sin embargo existen discrepancias con tal suposición, en el sentido de considerar la aparición de  $N!$  como un efecto puramente cuántico. Para una discusión que excedería los límites de esta monografía, referimos al lector al texto de ter Haar.<sup>(11-14)</sup>

De acuerdo con la discusión anterior, recordamos el valor de  $\Omega(U, V, N)$  para elementos localizados (véanse las ecuaciones [4] y [23]) y lo dividimos por  $N!$ . Se obtiene:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} Q^N e^{U/kT} \quad [38]$$

Por definición la entropía es:

$$S = k \ln \Omega \quad [4]$$



ya la energía libre para un sistema de elementos no localizados resulta:

$$F = -kT \ln \left\{ \frac{Q^N}{N!} \right\} \quad [39]$$

$Q$  es siempre la función de partición de cada elemento del sistema.

Hasta ahora, tanto en el estudio de sistemas formados por elementos localizados, como en los formados por elementos no localizados, se consideró que los niveles de energía accesibles a cada elemento no eran degenerados. Un nivel de energía se dice degenerado cuando le corresponden dos o más funciones de onda linealmente independientes. Si los niveles de energía de los elementos que consideramos fueran degenerados, y se indica con  $w_j$  la degeneración del nivel  $j$ -ésimo, las expresiones ya obtenidas para las funciones termodinámicas siguen siendo válidas, con la salvedad de que la función de partición se debe escribir: (\*)

$$Q = \sum_i w_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad [40]$$

El ejemplo inmediato que se presenta como aplicación de las fórmulas desarrolladas es el cálculo de la ecuación de estado de un gas ideal, ya que éste es, por definición, un sistema de elementos (puntuales) no localizados. Si se supone que el volumen que contiene el gas es un paralelepípedo regular de lados  $a$ ,  $b$  y  $c$ , los niveles de energía accesibles a cada elemento son:

$$\epsilon_{p,q,r} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2} \right) \quad [41]$$

con  $p, q, r = 1, 2, 3, \dots$  y  $w_{p,q,r} = 1$ .

La función de partición  $Q$  se obtiene sumando sobre todos los niveles de energía:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{r=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2} \right) \right\} = \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8mkT a^2} p^2 \right\} \times \sum_{q=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8mkT b^2} q^2 \right\} \times \\ &\quad \times \sum_{r=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8mkT c^2} r^2 \right\} \end{aligned} \quad [42]$$

(\*) Esta aclaración es importante debido a que todas las sumas se referían a sumas sobre niveles de energía. En cambio, si la suma se efectúa sobre estados estacionarios, será suficiente escribir  $Q = \sum_{\text{(sobre estados)}} \exp(-\epsilon_i/kT)$ .

Las tres sumas que aparecen en la ecuación [42] son de la misma forma, por lo que sólo será necesario calcular en detalle una de ellas, la primera, por ejemplo:

$$\sum_{p=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2 p^2}{8mkT a^2} \right\} = \sum_{p=1}^{\infty} \exp (-\alpha^2 p^2) \quad [43]$$

donde se ha definido  $\alpha^2 = h^2 / (8mkT a^2)$ . Se deja al lector el cálculo de  $a$  para un gas cualquiera que cumpla las condiciones de un gas ideal. Encontrará que  $\alpha$  no supera un valor tal que  $\alpha^2 \approx 10^{-16}$ , y en consecuencia la suma de la expresión [43] puede ser reemplazada por la integral correspondiente:

$$\sum_{p=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 p^2} \rightarrow \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 p^2} dp = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} = \frac{a}{h} (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \quad [44]$$

El mismo resultado se obtiene para las restantes sumas de la ecuación [42] con sólo cambiar  $a$  por  $b$  y por  $c$ . La función de partición es finalmente:

$$\mathcal{Q} = \frac{abc}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} = V \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \quad [45]$$

Conocida la función de partición se calcula la energía libre mediante la ecuación [39]

$$F = -NkT \ln V \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{\frac{3}{2}} + kT \ln N! \quad [46]$$

y a partir de ésta la presión del sistema (véase el Cuadro I):

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad [47]$$

La ecuación [47] no es sino la conocida ecuación de estado de los gases ideales. Conocida la energía libre se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema. Si se quisiera calcular el calor específico a volumen constante, por ejemplo, se obtendría la energía interna  $U$ :

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{F}{T} \right\} = \frac{3}{2} NkT \quad [48]$$

luego

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR \quad [49]$$

Además, como  $C_p - C_v = nR$ , resulta

$$C_p = \frac{5}{2} nR \quad \text{y} \quad \gamma = C_p / C_v = 5/3 \quad [50]$$

en concordancia con los valores experimentales correspondientes a un gas ideal monoatómico a la temperatura ambiente.

## 5. IDENTIFICACIÓN DE $\alpha$

Al desarrollar las fórmulas que permiten obtener los parámetros y las funciones termodinámicas de un sistema termodinámico a partir de las propiedades microscópicas de los elementos que lo componen, se introdujeron dos parámetros,  $\alpha$  y  $\beta$ , sin ningún significado físico aparente. Sin embargo en el capítulo 4, §3 se identificó el parámetro  $\beta$  con la temperatura absoluta del sistema. En lo que sigue se buscará la relación que existe entre el otro parámetro,  $\alpha$ , y alguna propiedad macroscópica del sistema.

Si consideramos un sistema cuyos elementos son independientes y no localizados, a partir de la ecuación [37] se obtiene:

$$\ln \Omega = N \ln Q - \beta U - N \ln N + N \quad [51]$$

donde se utiliza la fórmula de Stirling:  $\ln n! \approx n \ln n - n$ , válida cuando  $n$  es un número suficientemente grande. Derivando la ecuación [51] con respecto a  $N$  se obtiene

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = \ln Q - \ln N \quad [52]$$

El parámetro  $\alpha$  que nos interesa está contenido en  $N$ , ya que (véase la ecuación [21]):

$$N = \sum_i n_i^{\alpha} = e^{\alpha} Q \quad [53]$$

Reemplazando la ecuación [53] en la ecuación [52] se obtiene:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = -\alpha \quad [54]$$

Si se observa el Cuadro I se encuentra que  $\mu/T = -(\partial S/\partial N)_{U,V}$ ; por lo tanto, como  $S = k \ln \Omega$ , resulta

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad [55]$$

que nos permite identificar el parámetro  $\alpha$  con el potencial químico  $\mu$  del sistema.

## 6. SISTEMA DE ELEMENTOS INDEPENDIENTES QUE POSEEN GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS

Hasta ahora hemos considerado que los elementos que componen los sistemas termodinámicos se comportan como partículas que poseen un solo tipo de energía. Así se hizo en el capítulo 4, §3, cuando los elementos son osciladores lineales localizados, o en el mismo capítulo §4 cuando se tienen partículas puntuales encerradas en un cubo. Sin embargo, puede suceder que un sistema termodinámico esté compuesto por osciladores lineales no localizados. Es decir, por elementos que poseen energía de traslación y energía de oscilación (o vibración). Por lo tanto será necesario desarrollar las fórmulas que permitan estudiar las propiedades de un sistema termodinámico, cualquiera que sea el

tipo de energía que posean los elementos que lo componen. Supóngase que cada elemento pueda poseer distintos tipos de energía, que llamaremos  $\epsilon^I, \epsilon^{II}, \epsilon^{III}, \dots$  que no interfieran entre sí; la energía  $\epsilon$  de cada uno de los elementos se puede escribir  $\epsilon = \epsilon^I + \epsilon^{II} + \epsilon^{III} + \dots$ . Como se supuso en todo el tratamiento desarrollado hasta ahora, los distintos tipos de energía están cuantizados, y por lo tanto cada elemento puede encontrarse en un nivel de energía tal que:

ocupe alguno de los niveles  $\epsilon_1^I, \epsilon_2^I, \dots, \epsilon_l^I, \dots$  del tipo de energía  $\epsilon^I$ , además

ocupe alguno de los niveles  $\epsilon_1^{II}, \epsilon_2^{II}, \dots, \epsilon_l^{II}, \dots$  del tipo de energía  $\epsilon^{II}$ , además

ocupe alguno de los niveles  $\epsilon_1^{III}, \epsilon_2^{III}, \dots, \epsilon_l^{III}, \dots$  del tipo de energía  $\epsilon^{III}$ , además

.....

Los valores de energía permitidos a cada elemento se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\epsilon_{i,j,l} = \epsilon_i^I + \epsilon_j^{II} + \epsilon_l^{III} + \dots \quad \text{con } i, j, l = 1, 2, 3, \dots \quad [56]$$

Sin pérdida de generalidad y con el único objeto de no complicar las fórmulas matemáticas se limitarán a tres los distintos tipos de energía que posee cada elemento:  $\epsilon^I, \epsilon^{II}$  y  $\epsilon^{III}$ , y supondremos que los niveles de energía de cada tipo no son degenerados.

La función de partición se obtiene, por definición, sumando sobre todos los niveles de energía. En el caso que se está estudiando será:

$$Q = \sum_{i,j,l} e^{-\epsilon_{i,j,l}/kT} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-(\epsilon_i^I + \epsilon_j^{II} + \epsilon_l^{III})/kT} \quad [57]$$

que se puede escribir:

$$Q = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\epsilon_i^I/kT} \sum_{j=1}^{\infty} e^{-\epsilon_j^{II}/kT} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\epsilon_l^{III}/kT} = Q^I Q^{II} Q^{III} \quad [58]$$

Esta última ecuación muestra que cuando cada elemento posee distintos tipos de energía, independientes entre sí, la función de partición del elemento se puede escribir como el producto de las funciones de partición que corresponde a cada tipo de energía.

De la misma manera los números de ocupación de un sistema formado por los elementos que se está considerando están dados por:

$$n_{i,j,l}^* = N \frac{e^{-\epsilon_{i,j,l}/kT}}{\sum_{i,j,l} e^{-\epsilon_{i,j,l}/kT}} \quad [59]$$

Se ve inmediatamente que;

$$n_{i,j,l}^* = N \frac{e^{-\epsilon_i^j/kT} e^{-\epsilon_l^j/kT} e^{-\epsilon_i^{ll}/kT}}{Q^i Q^{jj} Q^{ll}} \quad [60]$$

$n_{i,j,l}^*$  da el número de elementos que se encuentran en el nivel  $l$ -ésimo del tipo de energía  $\epsilon^j$ , en el nivel  $j$ -ésimo del tipo de energía  $\epsilon^i$  y en el nivel  $l$ -ésimo del tipo de energía  $\epsilon^{ll}$ .

Si se desea hallar, por ejemplo, el número de elementos que se encuentra en el nivel  $l$ -ésimo del tipo de energía  $\epsilon^j$ , independientemente de lo que suceda con los demás tipos de energía, se suma la ecuación [60] sobre  $j$  y  $l$  y se obtiene:

$$n_{i,j,l}^* = N \frac{e^{-\epsilon_i^j/kT}}{Q^i} \quad [61]$$

En la notación  $n_{i,j,l}^*$ , los puntos indican que el resultado obtenido es independiente de lo que sucede con los restantes tipos de energía.

El resultado obtenido en la ecuación [61] es de suma importancia y permite justificar que, en las primeras secciones de este capítulo, sólo hayamos considerado un tipo de energía en los elementos de los sistemas estudiados.

Un ejemplo simple donde pueden ser aplicados los resultados aquí obtenidos es el siguiente: calcular el calor específico de un gas ideal diatómico. Los elementos que forman el sistema que se debe estudiar poseen tres tipos de energía: a) energía de traslación del centro de masa de la molécula; b) energía de vibración de los átomos que forman la molécula y c) energía de rotación. Se considera insignificante el efecto de la rotación sobre la vibración, y viceversa. Además no se tiene en cuenta la configuración electrónica de cada átomo. Se deja al lector la solución del problema. (\*)

## 7. TRANSICIÓN A LA MECÁNICA CLÁSICA

En todo el sistema de fórmulas desarrollado hasta el presente se consideró que la energía de cada elemento está cuantizada. Esta consideración se hizo con el único objeto de permitir calcular con facilidad el número de disposiciones microscópicas físicamente distinguibles, compatibles con los valores macroscópicos de  $U$ ,  $N$  y  $V$ . En cambio, si se considera la energía de cada elemento desde el punto de vista clásico nos encontramos con una situación más complicada, ya que, por un lado, se tiene un intervalo continuo de energías permitidas que, por lo general, se extiende entre cero e infinito, y por otra parte, el concepto de degeneración asociado con una energía particular es mucho más vago. Sin embargo, es obvio que un elemento puede existir (considerado clásicamente) en muchos estados diferentes con la misma energía.

(\*) El lector interesado puede recurrir a T. L. Hill, An Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison - Wesley, Reading, Mass., cap. 8, 1960, y a la bibliografía allí citada.

Dado que en algunos casos puede ser más simple considerar a los elementos de acuerdo con la mecánica clásica, se tratará de hallar el camino que conduzca de las sumas sobre niveles de energía, que caracteriza el tratamiento cuántico, a integrales sobre posición e impulso, que caracteriza el tratamiento clásico. En el mecanismo que se describirá subyacerá el principio de incertidumbre de Heisenberg: Si  $\Delta p$  indica la incertidumbre respecto del impulso de la partícula y  $\Delta q$  indica la incertidumbre respecto de la posición de la partícula, es:

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar^2 \quad [62]$$

donde  $\hbar = 6,62 \times 10^{-34}$  J. s es la constante de Planck y  $d$  indica los grados de libertad de la partícula.

Las dos formas de describir la energía de los elementos que componen el sistema, clásica o cuántica, serán igualmente apropiadas sólo si los niveles de energía permitidos cuánticamente se encuentran muy próximos entre sí comparados con  $kT$ . En este caso, utilizando el principio enunciado en el párrafo anterior, se puede reemplazar la suma sobre niveles de energía (tratamiento cuántico) por una integral sobre el espacio de fases (tratamiento clásico) de la siguiente manera:

$$\sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \rightarrow \frac{1}{h^d} \int e^{-\epsilon(q,p)/kT} dq dp \quad [63]$$

Si se está en presencia de un sistema formado por  $N$  elementos independientes cuya energía se expresa clásicamente, la función de partición del sistema es  $Q_N = Q^N$ , en donde de acuerdo con [63]:

$$Q = \frac{1}{h^d} \int \dots \int e^{-\epsilon(x,y,z,p_x,p_y,p_z)/kT} dx \dots dz \quad [64]$$

Conocida la función de partición se obtienen todas las propiedades termodinámicas del sistema considerado.

Cuando la dinámica clásica es estrictamente apropiada, el tratamiento clásico y el cuántico darán los mismos resultados, pero no será así si se utiliza el formalismo clásico para describir un sistema en un estado termodinámico que depende de la naturaleza discreta de las energías accesibles a los elementos que lo componen. En este caso, los distintos resultados que se obtengan de las propiedades termodinámicas del sistema exponen macroscópicamente efectos que tienen su origen en un comportamiento específicamente cuántico.

Se deja al lector, como aplicación de lo expuesto, el estudio según el formalismo clásico de los dos casos siguientes:

a) Sistema de partículas libres no localizadas y b) Sistema de osciladores lineales localizados, ya estudiados según el formalismo cuántico. El lector deberá sacar sus propias conclusiones sobre la naturaleza de los resultados obtenidos.

## CONJUNTOS ESTADÍSTICOS

## 1. INTRODUCCIÓN

Se ha visto anteriormente que un sistema termodinámico en equilibrio, caracterizado por ciertos parámetros termodinámicos (macroestado) en un instante  $t$  dado, puede encontrarse en uno cualquiera de un número muy grande de estados microscópicos (microestados) compatibles con los correspondientes valores de los parámetros termodinámicos.

A medida que el tiempo transcurre, si bien los parámetros termodinámicos no varían, los sistemas pasan de un microestado a otro, de manera tal que, después de un intervalo razonable de tiempo, lo que uno realmente observa del sistema es el comportamiento "promedio" sobre sus posibles estados microscópicos. Para definir concretamente el significado de tal promedio, Gibbs propone considerar un conjunto ideal compuesto de un gran número  $\eta$  de elementos, que se obtienen como copias mentales del sistema real, de manera que cada uno de ellos está caracterizado por los mismos parámetros termodinámicos del sistema real. Sin embargo cada uno de los sistemas difiere del otro porque se encuentra en un microestado diferente. En estas condiciones cabe esperar que el comportamiento promedio de los sistemas de esta colección, que se denomina *conjunto estadístico*,<sup>\*</sup> sea idéntico al comportamiento, promediado en el tiempo, del sistema real considerado. A partir de esta esperanza procederemos a desarrollar brevemente la teoría de los conjuntos estadísticos de Gibbs.

67

A los efectos de poder utilizar en forma coherente lo indicado más arriba, la teoría de Gibbs postula:

- i) El promedio en el tiempo de una propiedad del sistema real es igual al promedio en el conjunto estadístico (promedio estadístico) en el límite en que  $\eta$  tiende a infinito.

Este primer postulado reemplaza el promedio en el tiempo de un sistema real, que implica la consideración de un tiempo  $t \rightarrow \infty$ , por un promedio "instantáneo" sobre todos los sistemas del conjunto estadístico, que es lo que se denomina *promedio estadístico*. Pero para poder realizar este promedio estadístico se necesita información acerca de la probabilidad de hallar los distintos sistemas del conjunto estadístico en un estado determinado. Para ello se apela a un segundo postulado, válido para sistemas aislados:

- ii) Los sistemas del conjunto estadístico (con  $\eta = \infty$ ) se pueden encontrar, con igual probabilidad, en cualquiera de los estados de energía compatibles con los valores especificados de los parámetros macroscópicos del sistema termodinámico real.

\* En algunos países de América Latina se está introduciendo el término "ansamble" para indicar el conjunto estadístico de Gibbs.

El primer postulado se suele denominar *hipótesis ergódica* y el segundo postulado es en esencia el ya conocido (véase el capítulo 4, § 2) *postulado de igual probabilidad "a priori"*.

Según sean las condiciones del entorno en que se encuentra el sistema termodinámico real, se distinguirán los tres casos que se estudian en este capítulo: a) Sistema termodinámico aislado, es decir, que el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía  $U$  son constantes. El conjunto estadístico correspondiente se denomina *microcanónico*. b) El sistema termodinámico es isotérmico y cerrado, es decir, que la temperatura  $T$ ,  $N$  y  $V$  son constantes. El conjunto estadístico correspondiente se denomina *canónico*. c) El sistema termodinámico es isotérmico y abierto, es decir, que  $N$  ya no es constante, sino que lo son el potencial químico  $\mu$ ,  $V$  y  $T$ . El conjunto estadístico obtenido se denomina *granecanónico*.

Cada uno de los sistemas del conjunto estadístico (que, como se ha dicho, es una copia del sistema real) queda unívocamente determinado por las  $3N$  coordenadas canónicas  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  y los  $3N$  momentos canónicos  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ . Se puede definir en consecuencia un espacio de fases de  $6N$  dimensiones, en el cual cada punto describe un estado del sistema real mediante el hamiltoniano  $H(q, p)$ . Se suele denominar espacio  $\gamma$  del conjunto estadístico al espacio de fases así definido, y las coordenadas de cada punto del mismo se indicarán simplemente por  $(q, p)$ . Como este punto representa un estado del sistema real se denomina *punto representativo*.

En el espacio  $\gamma$  el conjunto estadístico de Gibbs aparecerá representado por una distribución (continua) de puntos representativos. Tal distribución puede ser descrita por una función denominada *densidad de distribución*  $\rho(q, p, t)$ , definida de manera tal que

$$\rho(q, p, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad [65]$$

es el número de puntos representativos que, en el tiempo  $t$ , se encuentran en un entorno  $d^{3N}q d^{3N}p$  del punto  $(q, p)$ . Dicho de otra manera, la expresión [65] da la probabilidad de hallar al sistema real en un estado tal que su punto representativo se encuentre en un entorno  $d^{3N}q d^{3N}p$  del punto  $(q, p)$ .

El conjunto estadístico queda completamente definido por la función  $\rho(q, p, t)$ . Si  $f(q, p)$  es una magnitud medible del conjunto real, el valor medido de  $f$  debe coincidir, de acuerdo con el postulado i) (postulado ergódico) con el promedio estadístico  $\langle f \rangle$  de  $f$ . El promedio estadístico se define:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p, t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p, t) d^{3N}q d^{3N}p} \quad [66]$$

Cuando el sistema termodinámico está en equilibrio,  $\rho$  es independiente de  $t$  y por lo tanto lo es  $\langle f \rangle$ .



## 2. CONJUNTO MICROCANÓNICO

Si se fija la atención en un conjunto microcanónico, representativo de un sistema real cuya energía  $U$  es constante, la función densidad de distribución se define por:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} 1 & \text{si } U \leq H(q, p) < U + \Delta U \\ 0 & \text{para todo otro } H(q, p) \end{cases} \quad [67]$$

donde  $\Delta U$  es un valor tan pequeño como se quiera. En el espacio de las fases el conjunto de puntos representativos que verifiquen la condición [67] ocupan un "volumen" que se indica por  $\Gamma(U)$ :

$$\Gamma(U, V, N) = \int_{U \leq H(q, p) < U + \Delta U} d^{3N}q d^{3N}p = \int_{U \leq H(q, p) < U + \Delta U} d^{3N}q d^{3N}p \quad [68]$$

La conexión entre esta expresión microscópica y las propiedades termodinámicas, macroscópicas, del sistema real se halla postulando que:\*

$$S(U, V, N) = K \ln \Gamma(U, V, N) \quad [69]$$

donde  $S$  es la entropía del sistema real y  $k$  es la constante de Boltzmann.

La validez de tal postulado se basa en la concordancia que se pueda hallar entre los valores calculados a partir de la ecuación [69] y los obtenidos por vía experimental.

Mediante un tratamiento más extenso, que excedería el marco de este trabajo, se podría justificar el uso de la ecuación [69] demostrando que la entropía así definida posee todas las propiedades de la entropía definida en términos termodinámicos.

Si se indica por  $\Omega(U, V, N)$  el "volumen" del espacio  $\gamma$  delimitado por una superficie de energía  $H(q, p) = U$ :

$$\Omega(U, V, N) = \int_{H \leq U} d^{3N}q d^{3N}p \quad [70]$$

se puede demostrar que, a menos de un término del orden de  $\ln N$ , la entropía se define igualmente por:

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(U, V, N) \quad [71]$$

Puede ser conveniente definir la entropía de la siguiente manera:

$$S(U, V, N) = k \ln \omega(U, V, N) \quad [72]$$

\* La función  $\Gamma(U, V, N)$ , al igual que la función  $\Omega(U, V, N)$  definida en el capítulo 4, § 1, indica el número de microestados compatibles con los parámetros termodinámicos que definen el sistema.

donde  $\omega = \partial\Omega/\partial U$ .

Se demuestra que las definiciones [71] y [72] difieren en términos del orden  $\ln N$ . Debido a que la entropía es proporcional a  $N$ , las tres expresiones [69], [71], y [72] son igualmente buenas para describir las propiedades termodinámicas de un sistema real. Se debe agregar, de acuerdo con la discusión del capítulo anterior, que las expresiones que definen  $\Gamma$ ,  $\Omega$  y  $\omega$  deben ser divididas por  $h^{3N}$ , y se deben además dividir por  $N!$  cuando los elementos no son localizados.

En mecánica estadística cuántica el equivalente de  $\Gamma(U, V, N)$  se denomina peso estadístico  $W(U, V, N)$  de un estado macroscópico y se define como el número total de estados cuánticos posibles compatibles con el conjunto de variables termodinámicas:

$$W(U, V, N) = \sum_{\substack{u \leq \epsilon_1(N, V) \\ u < U + \Delta U}} 1 \quad [73]$$

Si el cero de energía se elige de manera que los  $\epsilon_1$  no sean negativos ( $0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$ ), el número de estados cuánticos cuya energía se halla entre 0 y  $U$  es:

$$\Omega_0(U, V, N) = \sum_{0 \leq \epsilon_1(N, V) \leq U} 1 \quad [74]$$

$\Omega_0$  es el análogo cuántico de  $\Omega$ . La vinculación con las magnitudes termodinámicas se logra, como en el caso clásico, a partir de la relación

$$S = k \ln W(U, V, N) \quad [75]$$

$$\text{o} \quad S = k \ln \Omega_0(U, V, N) \quad [76]$$

### 3. CONJUNTO CANÓNICO

Como se indicó en la sección anterior, se denomina conjunto canónico el conjunto estadístico de Gibbs que representa a un sistema termodinámico real en el cual se mantienen constantes los parámetros  $T$ ,  $N$  y  $V$ . En la figura 15 se representa tal sistema (el 1), mantenido a temperatura constante, en un baño térmico, mediante una pared diatérmica. Ahora bien, el conjunto total formado por el sistema termodinámico que interesa y el baño térmico se mantienen a energía constante, por lo que puede ser representado por un conjunto microcanónico. La energía  $U$  del conjunto total es igual a la suma de la energía de cada uno de los dos subconjuntos:

$$U = U_1 + U_2 \quad [77]$$

además

$$N = N_1 + N_2 \quad [78]$$

donde el significado de los subíndices es evidente, con  $E_1 \ll E_2$ ,  $N_1 \ll N_2$ . El hamiltoniano del conjunto microcanónico será

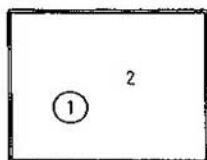


Fig. 15. El sistema 1 posee  $N_1$  elementos, en un volumen  $V_1$  mantenido a temperatura constante  $T_1$  por el baño térmico brindado por el sistema 2. El conjunto total formado por 1 y 2 es tal que se mantienen constantes la energía total  $U$ , el número de elementos total  $N$  y el volumen total  $V$ .

$$H(q, p) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) \quad [79]$$

y la función densidad de distribución será (véase la ecuación [67])

$$\rho(q, p) = \begin{cases} 1 & \text{si } U \leq H(q, p) < U + \Delta U \\ 0 & \text{para todo otro } H(q, p) \end{cases} \quad [80]$$

De acuerdo con la definición de  $\rho$  (véase la ecuación [65]), la probabilidad de hallar un punto representativo del conjunto en un entorno  $d^{3N}q d^{3N}p$  del punto  $(q, p)$  está dada por

$$\rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p = \rho(q, p) d^{3N_1}q_1 d^{3N_1}p_1 d^{3N_2}q_2 d^{3N_2}p_2 \quad [81]$$

Ahora bien, nos interesan las propiedades macroscópicas del conjunto 1, cualesquiera que sean las propiedades microscópicas del conjunto 2; en consecuencia, se integra la ecuación [81] sobre todo el "volumen" (del espacio  $\gamma$ ) ocupado por éste, y lo que resulta es la probabilidad de hallar el punto representativo del conjunto 1 en un entorno  $d^{3N_1}q_1 d^{3N_1}p_1$  del punto  $(q_1, p_1)$ :

$$\rho_1(q_1, p_1) d^{3N_1}q_1 d^{3N_1}p_1 = d^{3N_1}q_1 d^{3N_1}p_1 \int \rho(q, p) d^{3N_2}q_2 d^{3N_2}p_2 \quad [82]$$

o, si se recuerda la ecuación [68]:

$$\rho_1(q_1, p_1) d^{3N_1}q_1 d^{3N_1}p_1 = \Gamma_2(U_2) d^{3N_1}q_1 d^{3N_1}p_1 \quad [83]$$

de donde se obtiene:

$$\rho_1(q_1, p_1) = \Gamma_2(U_2) = \Gamma_2(U - U_1) \quad [84]$$

y ya se tiene la función densidad de distribución del conjunto canónico.

Trataremos de expresar la ecuación [84] de manera que resulte útil. Para ello hay que considerar que la energía total  $U$  es mucho mayor que  $U_1$ , por lo que es posible desarrollar en serie el segundo miembro de la ecuación [84], pero haciendo uso previamente de la ecuación [69]:

$$k \ln \Gamma_2(U - U_1) = S_2(U - U_1) = S_2(U) - \left[ \frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_2} \right]_{U_2=U_1} U_1 + \dots \quad [85]$$

Recordando el significado de  $\partial S / \partial U$  (capítulo 2, § 3) se puede escribir

$$\frac{1}{k} \ln \Gamma_2(U - U_1) = S_2(U) - \frac{U_1}{T} \quad [86]$$

donde se han despreciado los términos de orden superior al primero. Ya es inmediato que:

$$\rho_1(q_1, p_1) = e^{S_2(U)/k} e^{-U_1/kT} \quad [87]$$

En consecuencia, en un conjunto canónico, la función densidad de distribución es:

$$\rho(q, p) = \text{const} \cdot e^{-H(q, p)/kT} \quad [88]$$

donde se han eliminado los subíndices, pues ya no hay lugar a confusión.

El volumen  $Q_N$  que ocupan en el espacio  $\gamma$  los puntos representativos del conjunto canónico es:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \int \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-H(q, p)/kT} d^{3N}q d^{3N}p \quad [89]$$

$Q_N$  se denomina función de partición del conjunto canónico, y la relación con las propiedades termodinámicas observables macroscópicamente se obtiene postulando que:

72

$$Q_N(V, T) = e^{-F(N, V, T)/kT} \quad [90]$$

donde  $F(N, V, T)$  representa la energía libre de Helmholtz del sistema termodinámico.

El lector debe reconocer que, con respecto a la ecuación [90], es válido el párrafo que sigue a la ecuación [69]. Para completarlo agréguese que si el estado de los elementos que componen el sistema termodinámico real se expresa por el formalismo de la mecánica cuántica, la función de partición del conjunto canónico es

$$Q_N = \sum_j e^{-E_j/kT} \quad [91]$$

en donde, ahora, los  $E_j$  representan las energías posibles del sistema y la suma abarca todos sus estados accesibles.

#### 4. CONJUNTO GRAN CANÓNICO

Como se indicó en el capítulo 5, § 1 se denomina conjunto gran canónico al conjunto estadístico de Gibbs, que representa a un sistema

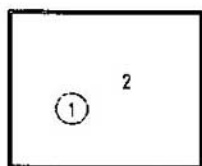


Fig. 15. El sistema 1 está caracterizado por los parámetros  $\mu$ ,  $V$  y  $T$  que se mantienen constantes debido al baño térmico brindado por el sistema 2. El sistema total formado por 1 y 2 es tal que el número total de elementos, el volumen total y la temperatura se mantienen constantes.

termodinámico real en el cual se mantienen constantes los parámetros  $\mu$ ,  $V$  y  $T$ . En la figura 16 se representa tal conjunto (conjunto 1) considerado como un subconjunto de un conjunto en el cual se han fijado  $V$ ,  $N$  y  $T$ . Será  $N = N_1 + N_2$  y  $V = V_1 + V_2$  con  $N_1 \ll N_2$  y  $V_1 \ll V_2$ . El conjunto total se puede describir por el formalismo del conjunto canónico considerando que

$$H(q, p, N) = H_1(q_1, p_1, N_1) + H_2(q_2, p_2, N_2) \quad [92]$$

De acuerdo con el resultado obtenido para la función densidad de distribución en tal conjunto, será: (véase la ecuación [88])

$$\rho(q, p, N) d^{3N} q d^{3N} p \propto e^{-(H_1 + H_2)/kT} d^{3N_1} q_1 d^{3N_2} p_1 d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \quad [93]$$

Por estar interesados en el conjunto 1, independientemente de las posibles configuraciones del conjunto 2, se debe integrar sobre todas ellas, y se obtiene:

$$\rho_1(q_1, p_1, N_1) d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 \propto e^{-H_1(q_1, p_1, N_1)/kT} d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \int e^{-H_2(q_2, p_2, N_2)/kT} d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \quad [94]$$

que da la probabilidad de encontrar el conjunto que interesa con  $N_1$  sistemas y de manera que su punto representativo se encuentre en el entorno  $d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1$  del punto  $(q_1, p_1)$ .

La constante de proporcionalidad debe ser tal que:

$$\sum_{N_1=0}^N \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 \rho_1(q_1, p_1, N_1) = 1 \quad [95]$$

y resulta

$$\rho_1(q_1, p_1, N_1) = \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} \frac{e^{-H_1(q_1, p_1, N_1)/kT}}{N_1! h^{3N_1}} \quad [96]$$

Con el objeto de obtener las propiedades termodinámicas observables macroscópicamente, considérese la ecuación [90] y escríbase:

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = \exp[-\{F(V - V_1, N - N_1, T) - F(V, N, T)\}/kT] \quad [97]$$

Dado que  $V_1 \ll V$  y  $N_1 \ll N$  es posible desarrollar en serie el argumento del exponencial y retener sólo los términos de primer orden:

$$F(V - V_1, N - N_1, T) - F(V, N, T) = -\left[\frac{\partial F(V_2, N_2, T)}{\partial N_2}\right]_{V_2=V} N_1 - \left[\frac{\partial F(V_2, N_2, T)}{\partial V_2}\right]_{V_2=V} V_1 + \dots \quad [98]$$

Si se recuerda el significado de las derivadas (capítulo 2, § 3)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V, T} = \mu \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, T} = -P$$

resulta

$$\rho_1(q_1, p_1, N_1) = \frac{1}{N_1! h^{3N_1}} e^{\mu N_1/kT} e^{PV_1/kT} e^{-H_1(q_1, p_1, N_1)/kT} \quad [99]$$

Si se define la fugacidad  $z = \exp(\mu/kT)$  y se considera que el sistema en estudio está determinado por los parámetros externos,  $V, T$  y  $\mu$  (del baño térmico en el cual el sistema real está sumergido), siendo  $N$  el número de elementos que lo componen, con  $N$  entre 0 e  $\infty$ , la función densidad de probabilidad del conjunto gran canónico es:

$$\rho(q, p, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-[PV+H(q, p, N)]/kT} \quad [100]$$

donde han sido eliminados los subíndices, pues no hay lugar a confusión.

Si se integra la ecuación [100] y luego se suma sobre todos los  $N$ , resulta (véase la ecuación [95]):

$$e^{-PV/kT} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = 1 \quad [101]$$

La suma que aparece en esta última ecuación se denomina *gran función de partición*, y se la indica por  $\Xi(V, T, z)$ :

$$\Xi(V, T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \quad [102]$$

74

La ecuación [101] ya dio la forma de vincular las propiedades termodinámicas del sistema con las propiedades microscópicas de los elementos que lo componen. Es usual escribirla de la siguiente manera:

$$\Xi(V, T, z) = e^{PV/kT}$$

o

$$PV = kT \ln \Xi(V, T, z) \quad [103]$$

Conocida la gran función de partición es posible hallar el valor medio de elementos  $\langle N \rangle$  que el sistema posee y el valor medio de la energía interna  $\bar{U} = \langle H \rangle$ :

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi \quad [104]$$

$$\bar{U} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} H(q, p) z^N Q_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \quad [105]$$

donde  $\beta = (\kappa T)^{-1}$ . Mediante estos valores se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema real.

Otra manera de obtener las funciones termodinámicas de un sistema dado, por medio del formalismo del conjunto gran canónico, es la siguiente: Como el número  $N$  es muy grande se puede reemplazar la suma de la ecuación [102] por uno de los términos que predomina sobre todos los demás (véase el capítulo 4, § 2) y resulta

$$\Xi(V, T, z) \approx z^{N^*} Q_{N^*}(V, T) \quad [106]$$

donde es  $N^* = \langle N \rangle$ . Dado que la función de partición  $Q$  está directamente vinculada con la energía libre de Helmholtz (ecuación [90]) resulta

$$F(V, T) = N^* \kappa T \ln z - \kappa T \ln \Xi(z, V, T) \quad [107]$$

y a partir de aquí resultan todas las restantes propiedades macroscópicas del sistema.





# 6

## ESTADÍSTICAS DE BOSE-EINSTEIN Y DE FERMI-DIRAC

### 1. INTRODUCCIÓN

Podemos considerar dos aspectos en los que la mecánica cuántica difiere de la mecánica clásica: efectos de *difracción* y efectos de *simetría*. El primero de estos se origina en la consideración de la naturaleza ondulatoria de la materia que lleva a la ecuación diferencial de Schrödinger y, como consecuencia, a la consideración de la existencia de niveles discretos de energía (distribución no continua de la energía) para cada sistema considerado. El segundo efecto se presenta porque la función de onda que describe el sistema de elementos idénticos debe ser bien totalmente simétrica o totalmente antisimétrica.

En el desarrollo de la mecánica estadística bosquejado en los capítulos anteriores sólo se consideró el primero de estos efectos, sin hacer mención al comportamiento de la función de onda del sistema. Tal tratamiento se suele denominar (claro que incorrectamente) *estadística clásica*. En lo que sigue se lo denominará *estadística de Boltzmann*. Ya vimos (capítulo 7, § 2) que la probabilidad de hallar  $N$  elementos independientes de manera que  $n_1$  se encuentren en el nivel de energía  $\epsilon_1$ ,  $n_2$  se encuentren en el nivel de energía  $\epsilon_2$ , etc., está dada por

$$\Omega_0\{n_j\} = K \frac{1}{\prod n_j!} \quad [108]$$

donde  $\{n_j\}$  indica el conjunto de números de ocupación  $n_1, n_2, \dots$  con

$$\sum_j n_j = N, \quad \sum_j n_j \epsilon_j = U, \quad \text{y cada } n_j \text{ queda expresado por}$$

$$n_j = e^{-(\epsilon_j - \mu)/kT} \quad [109]$$

Las ecuaciones [108] y [109] caracterizan la estadística de Boltzmann, y por tal razón se le agrega el subíndice  $B_0$ .  $K$  es una constante de normalización.

Cuando se tienen en cuenta los efectos de simetría se da lugar a la mecánica estadística cuántica. Si la función de onda que describe el sistema de elementos idénticos es totalmente simétrica, existirá una sola función de onda, sea cual fuere la distribución  $n_j$ . En consecuencia la probabilidad de tal distribución será

$$\Omega_{B_1}\{n_j\} = 1 \quad [110]$$

y por lo tanto es independiente de la distribución misma.

La ecuación [110] fue propuesta por Bose para estudiar los "cuantos" de luz y utilizada por Einstein para el caso de un gas ideal, ambos en el año 1924. En consecuencia el tratamiento que se origina en la ecuación [110] se denomina *estadística de Bose-Einstein* (por esta razón se utiliza el subíndice BE), y los elementos que se comportan de acuerdo con ella se denominan *bosones*. Son bosones los fotones, los átomos de hidrógeno, de helio 4, y en general todos los elementos de "espín" entero.

Si la función de onda que describe el sistema es totalmente antisimétrica no se pueden encontrar dos elementos en el mismo estado. La distribución posible de los  $N$  elementos del sistema deberá ser tal que

$$\Omega_{FD}\{n_i\} = \begin{cases} 1 & \text{si para todo } n_i \text{ es } n_i \leq 1 \\ 0 & \text{si para algún } n_i \text{ es } n_i > 1 \end{cases} \quad [111]$$

Esta última relación fue utilizada originalmente por Fermi y ampliamente utilizada por Dirac (ambos en el año 1926), por lo que se denomina a este tratamiento *estadística de Fermi-Dirac*. Los elementos a los cuales se les puede aplicar la estadística de Fermi-Dirac se denominan *fermiones*. Son *fermiones* los electrones, los positrones, los neutrones, los átomos de helio 3, y en general todos los elementos de "espín" semientero.

78

Si el sistema objeto de estudio está formado por  $N$  elementos (idénticos, independientes) contenidos en un volumen  $V$  y cuya energía está comprendida entre  $U$  y  $U + \Delta U$ , las funciones termodinámicas se pueden calcular utilizando las fórmulas ya conocidas, de las cuales la inicial es

$$S = k \ln \Gamma(U) \quad [112]$$

Para ello se debe hallar una expresión adecuada para  $\Gamma(U)$ , esto es para el número de estados del sistema con valores de energía entre  $U$  y  $U + \Delta U$ . Las expresiones de  $\Gamma(U)$  diferirán según sean las distintas estadísticas que se utilicen. Para no abusar de la paciencia del lector sólo se indicará el mecanismo que se puede seguir y los resultados que se obtienen. Si se considera que los niveles de energía se encuentran muy próximos entre sí se puede considerar grupos de tales niveles, indicando por  $g_j$  el número de tales niveles en el grupo  $j$ -ésimo, con  $N_j$  el número que ocupa el agrupamiento (que será la suma de los números de ocupación de cada nivel del grupo) y con  $\epsilon_j$  la energía media del mismo. La condición que se impone es que  $g_j$  y  $N_j$  sean valores muy grandes. Deberá verificarse que

$$\sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j \epsilon_j = U \quad [113]$$

Si  $\Omega\{N_j\}$  indica el número de estados del sistema correspondiente a una distribución  $\{N_j\}$  dada, será

$$\Gamma(U) = \sum_{\{N_j\}} \Omega\{N_j\} \quad [114]$$

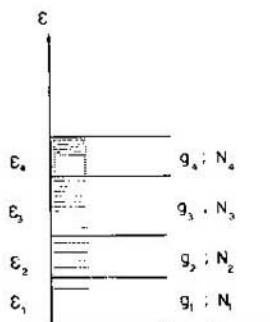


Fig. 17. Agrupamiento de los niveles de energía de los elementos:  $g_j$  indica el número de niveles de energía media  $\epsilon_j$ ;  $N_j$  el correspondiente número de ocupación.

Si con  $w_j$  se indica el número posible de distintas formas en que  $N_j$  elementos se pueden distribuir en  $g_j$  niveles de energía, será

$$\Omega\{N_j\} = \prod_j w_j \quad [115]$$

Los resultados que se obtienen son los siguientes:

Estadística de Boltzmann:

$$w_{jBo} = \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad [116]$$

Estadística de Bose-Einstein:

$$w_{jBe} = \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j! (g_j - 1)!} \quad [117]$$

Estadística de Fermi-Dirac

$$w_{jFd} = \frac{g_j!}{N_j! (g_j - N_j)!} \quad [118]$$

Una vez obtenido  $w_j$ , según sea la estadística a que responda el sistema estudiado, se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas del mismo mediante las ecuaciones [115], [114] y [112]. El problema que se presenta es similar al ya estudiado en el capítulo 4, § 2 y de la misma manera es lícito reemplazar la suma por el término máximo de la misma. Si así se hace y se indica por  $\{N_j^*\}$  la distribución de números de ocupación que da el término máximo de la suma (ecuación [114]), se puede escribir

$$S = k \ln \Omega\{N_j^*\} \quad [119]$$

donde, según sea la estadística utilizada, resulta:

Estadística de Boltzmann:

$$N_j^* = g_j e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} \quad [120]$$

Estadística de Bose-Einstein:

$$N_j^* = \frac{g_j}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} - 1} \quad [121]$$

Estadística de Fermi-Dirac:

$$N_j^* = \frac{g_j}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1} \quad [122]$$

Los números de ocupación dados por las dos estadísticas cuánticas tienden al resultado obtenido en la estadística de Boltzmann cuando se verifica la relación

$$e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} \gg 1 \quad [123]$$

Esta condición equivale a  $N_j^* \ll g_j$ . Se deja al lector el verificar que con esta última condición es  $w_{j\theta\epsilon} \approx w_{j\tau_0} \approx w_{j\theta_0}$  y que, en consecuencia, las estadísticas cuánticas tienen como caso límite la estadística clásica. La condición [123] se verifica cuando el valor absoluto  $\mu/kT$  es muy grande, pero de signo negativo, es decir  $\exp(-\mu/kT) \gg 1$ .

Concluimos esta sección con la advertencia de que las distintas estadísticas no implican distintos formalismos. Por el contrario, el método de trabajo es el mismo en todas ellas y las fórmulas que se obtienen son diferentes, según sean los elementos que forman el sistema. Por lo tanto se puede proponer reemplazar la palabra estadística por fórmula y así se tendrían fórmulas de Boltzmann, fórmulas de Bose-Einstein y fórmulas de Fermi-Dirac.<sup>(11-14)</sup>

## 2. APLICACIONES DE LAS FÓRMULAS DE BOSE-EINSTEIN

En la sección anterior se dejó asentado que de los distintos tipos de estadísticas (Boltzmann, Bose-Einstein, Fermi-Dirac) resultan distintas fórmulas, pero el método de resolución de problemas es idéntico. Como aplicación considérese un gas ideal. El tratamiento clásico ya fue expuesto en el capítulo 4, § 4. Desarrollaremos en esta sección el tratamiento que conduce a las fórmulas de Bose-Einstein. Para ello se utiliza la ecuación [119] que vincula las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema con las propiedades microscópicas de los elementos que lo componen, por medio de la entropía. Conocida ésta se pueden obtener las restantes propiedades termodinámicas del sistema considerado.

Utilizando las fórmulas de Bose-Einstein desarrolladas en la sección anterior resulta

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_j N_j (-\alpha + \beta \epsilon_j) - \sum_j g_j \ln (1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_j}) \quad [124]$$

de donde sigue inmediatamente que: (véase el potencial  $q$ . Capítulo 2, § 1):

$$q_{BE} = - \sum_j g_j \ln (1 - e^{\alpha - \beta \epsilon_j}) \quad [125]$$

Cuando el volumen tiende a infinitos niveles de energía  $\epsilon_j$  pueden suponerse muy próximos entre sí, de manera que si se indica por  $n(\epsilon)d\epsilon$  el número de estados cuya energía está comprendida entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$ , la suma en la ecuación [125] se puede reemplazar por una integral y resulta:

$$q_{B\epsilon} = - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) n(\epsilon) d\epsilon \quad [125']$$

Por otra parte, de acuerdo con la expresión [74], el número de estados posibles compatibles con valores de energía entre 0 y un valor genérico  $U$ , está dado por:

$$N_{(0 \leq \epsilon \leq U)} = \sum_{0 \leq \epsilon \leq U} 1$$

o, de acuerdo con la relación [63]

$$N_{(0 \leq \epsilon \leq U)} = \frac{1}{h^3} \int_V \int_{\epsilon \leq U} d\vec{r} d\vec{p}$$

En el caso que se está considerando  $\epsilon = p^2/2m$ . En consecuencia

$$N_{(0 \leq \epsilon \leq U)} = \frac{1}{h^3} V \int_{p \leq (2mU)^{\frac{1}{2}}} d\vec{p} \quad [126]$$

81

La integral de esta última ecuación da el volumen de una esfera de radio  $R = (2mU)^{\frac{1}{2}}$  por lo que resulta

$$N_{(0 \leq \epsilon \leq U)} = \frac{1}{h^3} V \frac{4}{3} \pi (2mU)^{\frac{3}{2}} \quad [127]$$

de donde se obtiene de inmediato

$$n(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \quad [128]$$

y reemplazando en la ecuación [125'] resulta:

$$q_{B\epsilon} = \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha-x}) x^{\frac{1}{2}} dx \right\}$$

donde se ha hecho el cambio de variables  $\beta\epsilon = x$ . La integral entre llaves tiene denominación propia:

$$g_{\frac{5}{2}}(\alpha) = - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha-x}) x^{\frac{1}{2}} dx = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha l}}{l^{\frac{5}{2}}} \quad [129]$$

por lo que, finalmente, el potencial de Kramers para un gas ideal de Bose-Einstein se puede escribir:

$$q_{B\epsilon} = \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V g_{\frac{5}{2}}(\alpha) \quad [130]$$

con  $\exp(\alpha) \leq 1$ . Esta última desigualdad es característica de las fórmulas de Bose-Einstein, ya que de la ecuación [121] se ve que debe ser  $\exp(\beta \epsilon_i - \alpha) \geq 1$ , de donde  $\exp(\alpha) \leq \exp(\beta \epsilon_i)$ , y el menor valor de  $\epsilon_i$  es cero.

A partir de la definición del potencial de Kramers resulta

$$p = \frac{q_{BE}}{\beta V} \quad [131]$$

$$U = \frac{3}{2} \frac{q_{BE}}{\beta} \quad [132]$$

$$N = q_{BE} \frac{\theta'_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{\theta_{\frac{3}{2}}(\alpha)} \quad [133]$$

donde

$$\theta'_{\frac{3}{2}}(\alpha) = \frac{d\theta_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{d\alpha} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha l}}{2^{\frac{3}{2}l}} \equiv \theta_{\frac{3}{2}}(\alpha) \quad [134]$$

También se halla que

$$U = \frac{3}{2} pV \quad [135]$$

82

ecuación también válida en el tratamiento de Boltzmann y como luego veremos en el tratamiento de Fermi-Dirac. De las ecuaciones [131] y [133] resulta:

$$pV = NkT \frac{\theta_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{\theta_{\frac{3}{2}}(\alpha)} \quad [136]$$

que se puede desarrollar en serie de potencias de  $e^{-\alpha}$  para dar:

$$pV = NkT \left\{ 1 - \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right\} \quad [137]$$

La ecuación [137] permite ver la desviación de un gas ideal de Bose-Einstein respecto al comportamiento de un gas ideal de Boltzmann. La ecuación de estado de un gas ideal de Bose-Einstein tiende a la de un gas de Boltzmann cuando  $\exp(\alpha) \rightarrow 0$ , o sea  $\alpha = \mu/kT \rightarrow -\infty$ .

En forma análoga se calculan las demás propiedades termodinámicas del gas ideal de bosones.

Al margen de las desviaciones observadas en un gas ideal de bosones con respecto al comportamiento de un gas ideal de Boltzmann, hay un comportamiento muy particular de aquel cuando la temperatura desciende hasta las proximidades de 3 K. Se lo describirá con cuidado.

Indiquemos por  $N_0$  el número de bosones que se encuentran en el estado de menor energía,  $\epsilon_0 = 0$ , y por  $N'$  el número de los demás bosones,

los que se encuentran en otros niveles de energía cualesquiera  $\epsilon_i \neq 0$ . Si  $N$  es el número total de bosones se escribe:

$$N = N_0 + N'$$

donde

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} \quad \text{y} \quad N' = \sum_{i \neq 0} \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} - 1} \quad [138]$$

Si se recuerda la ecuación [128], se puede transformar la suma en integral y así se tiene:

$$N' = \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\alpha) \quad [139]$$

donde

$$\lambda = (2\pi m kT/h^2)^{-\frac{1}{2}} \quad [140]$$

y  $g_{\frac{3}{2}}(\alpha)$  definido por la ecuación [134]. La función  $g_{\frac{3}{2}}(\alpha)$  es monótona decreciente, de manera que resulta (recuérdese que para bosones  $\alpha \leq 0$ )

$$g_{\frac{3}{2}}(\alpha) \leq g_{\frac{3}{2}}(0) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{3}{2}} = \zeta(3/2) \cong 2,612 \quad [141]$$

83

las funciones

$$\zeta(n) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-n}$$

se denominan funciones  $\zeta$  de Riemann.

La ecuación [139] se puede escribir

$$N' < \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(0) = \frac{V}{\lambda^3} 2,612 = N'_{\text{max}}(T) \quad [142]$$

Esta ecuación indica que hay un límite superior  $N'_{\text{max}}(T)$  al número de elementos que se pueden encontrar en estados diferentes del fundamental, y este límite superior disminuye al disminuir la temperatura. Cuando  $N'_{\text{max}}$  disminuye hasta hacerse menor que el número total de elementos del sistema, al menos  $N - N'_{\text{max}}$  deberán encontrarse en el nivel fundamental  $\epsilon_0 = 0$ . En el valor de la temperatura  $T$  para el cual  $N = N'_{\text{max}}(T)$ , comienzan a "precipitarse" los elementos hacia el nivel fundamental y tiene lugar el comienzo del fenómeno denominado *Condensación de Bose-Einstein*. Se define la temperatura crítica de la condensación de Bose-Einstein como el valor de la temperatura para el cual  $N = N'_{\text{max}}(T_0)$ :

$$\frac{N}{V} \lambda^3 = 2,612 \quad [143]$$

y por debajo de esta temperatura es  $\mu = 0$ .

Cuando el gas ideal de bosones es helio-4 se encuentra que  $T_c(B-E) = 3,14$  K. A esta temperatura el helio-4 es un líquido, y aunque a las densidades de los líquidos el sistema en nada se parece a un gas ideal, cabría esperar que el comportamiento cualitativo del mismo reflejara de alguna manera el fenómeno de condensación descrito.

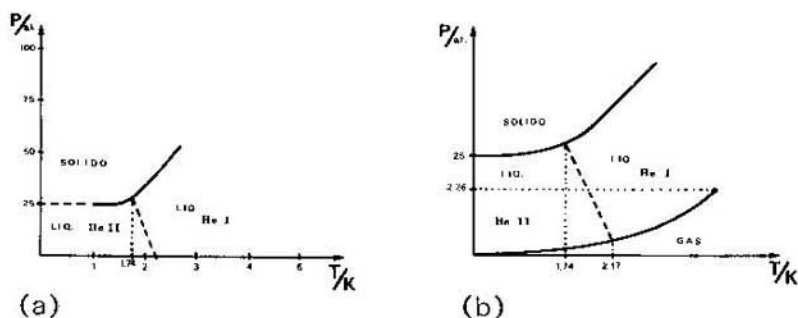


Fig. 18. Diagrama de fase del helio-4. En la parte (b) se muestran fuera de escala las fases gaseosa y sólida, además de las dos fases líquidas I y II.

La figura 18 representa el diagrama de fase del helio-4, el cual confirma dicha expectativa. La presión de vapor es sumamente pequeña por lo que la fase gaseosa apenas se muestra. Como se ve, el sistema de bosones helio-4 presenta dos fases líquidas, una conocida por  $\text{He}^4$  I se comporta como un líquido normal, y otra llamada  $\text{He}^4$  II, de baja temperatura, muestra una diversidad de propiedades sorprendentes, muy distintas de las de un líquido "normal": fluye sin fricción aparente a través de canales sumamente estrechos, tiene una conductividad térmica infinitamente grande, etc. Estas propiedades anómalas se designan "superfluidez". Aunque no pueda decirse que se comprendan bien todos los fenómenos anómalos de la superfluidez del helio-4, se puede considerar que son un resultado inmediato del citado fenómeno de condensación de Bose-Einstein. La transición del  $\text{He}^4$  I al  $\text{He}^4$  II no sería sino el comienzo de tal condensación.

### 3. APLICACIONES DE LAS FÓRMULAS DE FERMI-DIRAC

Como quedó indicado ya, los distintos tipos de estadística considerados no implican distintos mecanismos de trabajo, sino solamente distintos resultados, debidos al distinto comportamiento de los elementos que componen el sistema. En esta sección se estudiará un gas ideal cuyos elementos son fermiones. Para obtener las funciones termodinámicas de dicho gas seguimos los pasos dados al tratar un gas de bosones en la sección anterior, e iremos colocando los resultados finales sin mayores comentarios en el mismo orden en que se obtuvieron las funciones termodinámicas del gas ideal de bosones. Así encontramos que

$$\ln \Omega_{FD} = \sum_j N_j (-\alpha + \beta \epsilon_j) + \sum_j g_j \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_j}) \quad [144]$$



de donde

$$q_{FD} = \sum_j \theta_j \ln(1 + e^{\alpha - \beta \epsilon_j}) \quad [145]$$

que se puede escribir

$$q_{FD} = 2 \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V f_{\frac{3}{2}}(\alpha) \quad [146]$$

donde se ha definido

$$f_{\frac{3}{2}}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \ln(1 + e^{\alpha - x}) dx = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} e^{\alpha l}}{l^{\frac{3}{2}}} \quad [147]$$

El factor 2 que aparece en la ecuación [146] y no en la ecuación [130] proviene de haber considerado sistemas con "espín" 1/2.

Siguiendo con las fórmulas obtenemos:

$$p = \frac{q_{FD}}{\beta V} \quad [148]$$

$$V = \frac{3}{2} \frac{q_{FD}}{\beta} \quad [149]$$

$$N = 2q_{FD} \frac{f'_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{f_{\frac{3}{2}}(\alpha)} \quad [150]$$

donde

$$f'_{\frac{3}{2}}(\alpha) = \frac{\partial f_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{\partial \alpha} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} e^{\alpha l}}{l^{\frac{3}{2}}} \quad [151]$$

Como en el caso de bosones se encuentra que:

$$U = \frac{3}{2} pV \quad [152]$$

La ecuación de estado resulta ser:

$$pV = NkT \left\{ 1 + \frac{e^{\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right\} \quad [153]$$

que converge si  $\exp(\alpha) \leq 1$ . La primera aproximación en el tratamiento de bosones y fermiones difiere sólo en el signo de la desviación de la estadística de Boltzmann.

Una diferencia más profunda se encuentra al discutir el caso en el cual  $\exp(\alpha) \gg 1$ , ya que esta posibilidad es incompatible en un gas de bosones. Cuando se presenta la condición  $\exp(\alpha) \gg 1$  se dice que se está en presencia de un gas cuántico fuertemente degenerado. Cuando  $T \rightarrow 0$  se encuentra que  $\alpha \rightarrow \infty$  y se dice que cuando la temperatura es

cero, la degeneración es completa. Discutamos en primer término el comportamiento del gas a temperatura cero.

El número total de partículas es

$$N = \frac{\partial q_{ro}}{\partial \alpha} = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{-\alpha + \beta \epsilon}} \quad [154]$$

Esta ecuación permite hallar una expresión que dé el número de fermiones de energía entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$ :

$$dN = D(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{-\alpha + \beta \epsilon}} \quad [155]$$

Es habitual utilizar en vez de  $D(\epsilon)$  otra función  $f(\epsilon)$  que se suele denominar función de Fermi y se define:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta \epsilon - \alpha} + 1} \quad [156]$$

Quando la temperatura tiende a cero los elementos que componen el sistema van ocupando los niveles de energía más bajos, respetando el principio de exclusión de Pauli. Cuando  $T = 0$  K existirá un valor de  $\mu$  tal que los niveles de energía inferiores a él están todos ocupados y los que se encuentren por encima de él están todos vacíos. Este valor,  $\mu_0$ , se denomina nivel de Fermi y se lo designa habitualmente por  $\epsilon_F$ . Las figuras 19 y 20 representan el comportamiento de las funciones  $D(\epsilon)$  y  $f(\epsilon)$ . Cuando  $T = 0$  K la función de Fermi dada por la ecuación [156] es:

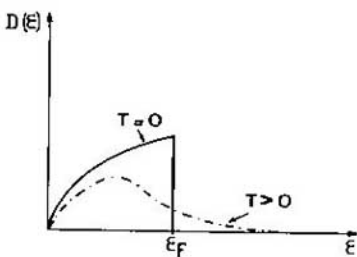


Fig. 19. Representación de la función  $D(\epsilon)$  para dos valores de la temperatura.

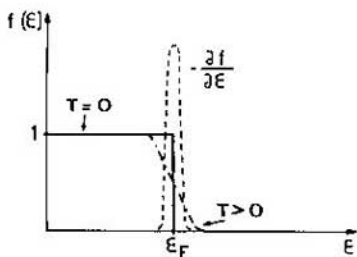


Fig. 20. Representación de  $f(\epsilon)$  para dos valores de la temperatura. También se muestra el comportamiento de la derivada de dicha función para  $\epsilon = \epsilon_F$ .

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \text{si } \epsilon > \epsilon_f \end{cases} \quad [157]$$

El valor del nivel de Fermi se calcula mediante la ecuación [154]:

$$N = 4\pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ \int_0^{\epsilon_f} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{-\alpha + \beta\epsilon}} + \int_{\epsilon_f}^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{-\alpha + \beta\epsilon}} \right\}$$

$$N = 4\pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\epsilon_f} \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \text{ para } T = 0 \text{ K} \quad [158]$$

de la que resulta

$$\epsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad [159]$$

Utilizando las ecuaciones [126] y [146] se puede calcular la energía del sistema:

$$U = -\frac{\partial Q_{FD}}{\partial \beta} = 4\pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ \int_0^{\epsilon_f} \frac{\epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{-\alpha + \beta\epsilon}} + \int_{\epsilon_f}^{\infty} \frac{\epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{-\alpha + \beta\epsilon}} \right\}$$

$$U_{T=0 \text{ K}} = 4\pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\epsilon_f} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon, \text{ para } T = 0 \text{ K} \quad [160]$$

Obtenemos

$$U_{T=0 \text{ K}} = \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \epsilon_f^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N \epsilon_f \quad [161]$$

$U_{T=0 \text{ K}}$  se denomina energía del punto cero de un gas de Fermi-Dirac. La correspondiente presión del punto cero se obtiene utilizando la ecuación [152]:

$$p_{T=0 \text{ K}} = \frac{2}{3} \frac{U_{T=0 \text{ K}}}{V} = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{5m} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \quad [162]$$

La existencia de una presión de punto cero es un efecto típicamente cuántico. En el límite clásico,  $\hbar \rightarrow 0$  y en consecuencia  $p_{T=0 \text{ K}} \rightarrow 0$ .

Una importante aplicación de la estadística de Fermi-Dirac se encuentra al considerar los electrones de conducción en un metal como si formaran un gas ideal de fermiones. También el  $\text{He}^3$  líquido normal, se puede estudiar como si fuese un gas de fermiones muy degenerado y con débil interacción. A temperaturas lo suficientemente bajas (10 K) muchos metales presentan el fenómeno de la superconductividad, ofreciendo en efecto resistencia nula en corriente continua y otros efectos anómalos. Esta superconductividad se explica en forma aceptable

a partir de consideraciones sobre el gas de fermiones. Dado que el  $\text{He}^3$  también puede describirse como un gas de fermiones es de esperar que, a bajas temperaturas, exista un comportamiento análogo al de la superconductividad en los metales y aparezca una nueva fase del  $\text{He}^3$  líquido. Esta nueva fase hipotética se denominó *superfluides anisótropa*. Explicar las razones de este nombre excedería los alcances de esta monografía.

Los experimentos efectuados dieron su fruto a partir de 1972 y revelaron la existencia de al menos dos fases anómalas del  $\text{He}^3$  líquido por debajo de  $3 \times 10^{-3} \text{K}$ . En la figura 21 aparece el diagrama de fases "normal" del  $\text{He}^3$  y en la figura 22 se representa el diagrama de fases en equilibrio tal como se conoce en la actualidad. En éste se ve, además de la fase "normal"  $N$ , la fase  $A$  ( $\text{He}^3_A$ ) y la fase  $B$  ( $\text{He}^3_B$ ). Las tres fases coexisten en el punto  $P$  denominado punto policrítico. El lector interesado puede recurrir a A. J. Leggett, *Endeavour*, 35, 83 (1976) y a la bibliografía allí citada.

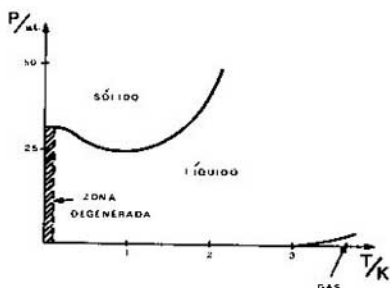


Fig. 21. Diagrama de fase del helio-3.

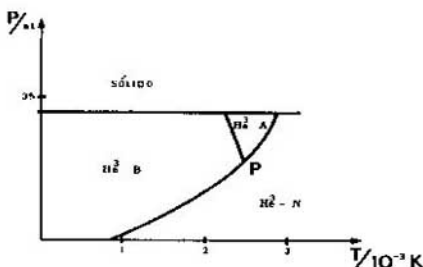


Fig. 22. Diagrama de fase del helio-3 a muy bajas temperaturas, que muestra las fases anómalas del mismo.

## BIBLIOGRAFÍA

### Parte I

- (1) DESLOGE, E.A. *Thermal Physics*, Holt, Rinehart & Winston, Nueva York, N. Y., 363 + xi págs. (1968).
- (2) EYRING, H., HENDERSON, D. y JOST W. *Physical Chemistry. An Advanced Treatise*, Vol. I. *Thermodynamics*, Academic, Nueva York, N. Y., 659 págs. (1971).
- (3) FERMI, E. *Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 160 + x págs. (1937). (Hay traducción castellana.)
- (4) GARCÍA COLÍN SCHERER, L. *Introducción a la Termodinámica Clásica*, Editorial Trillas, México (1972).
- (5) GUGGENHEIM, E.A. *Thermodynamics, An Advanced Treatment for Chemists and Physicists*, North-Holland, Amsterdam, Vol. 2 de la Serie Monographs on Theoretical and Applied Physics, 412 + xxii págs. (1950). (Hay traducción castellana.)
- (6) ISNARDI, T. *Termodinámica*, EUDEBA, Buenos Aires, 113 págs. (1972).
- (7) KUBO, R. *Thermodynamics, An Advanced Course with Problems and Solutions*, North-Holland, Amsterdam, 300 + xii págs. (1968).
- (8) LANDSBERG, P. T. *Thermodynamics, with Quantum Statistical Illustrations*, Interscience, Nueva York, N. Y., Vol. 2 de la Serie Monographs on Statistical Physics and Thermodynamics, dirigida por I. Prigogine, 499 + x págs. (1961).
- (9) PIPPARD, A. B. *The Elements of Classical Thermodynamics for Advanced Students of Physics*, Cambridge Univ. Press, Inglaterra, 165 + viii págs. (1964).
- (10) PLANCK, M. *Treatise on Thermodynamics*, Dover, Nueva York, N. Y., 297 + xiv págs. (1945).
- (11) SEARS, F. W. *Introducción a la Termodinámica, Teoría Cinética de los Gases y Mecánica Estadística*, Editorial Reverté (1958).
- (12) SOMMERFELD, A. *Thermodynamics and Statistical Mechanics, Lectures on Theoretical Physics*, Academic, Nueva York, N. Y., Vol. 5, 401 + xviii págs. (1956).

## Parte II

- (1) FLOWERS, B.H. y MENDOZA, E. *Properties of Matter*, Wiley, Nueva York, N.Y., 319 + xiii págs. (1970).
- (2) HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 508 págs. (1966).
- (3) HUANG, K. *Statistical Mechanics*, Wiley, Nueva York, N.Y., 470 págs. (1963). (Existe edición en castellano.)
- (4) KITTEL, C. *Elementary Statistical Physics*, Wiley, Nueva York, N.Y., 228 págs. (1964). (Hay traducción castellana.)
- (5) KITTEL, C. *Thermal Physics*, Wiley, Nueva York, N.Y., 14.418 págs. (1969). (Hay traducción castellana.)
- (6) KUBO, R. *Statistical Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, 425 + xii págs. (1965).
- (7) LANDAU, L.D. y LIFSHITZ, E. *Statistical Physics*, Pergamon, Londres, 484 págs. (1959). (Existe edición castellana.)
- (8) MANDL, F. *Statistical Physics*, Wiley, Nueva York, N.Y., 379 + xiii págs. (1974).
- (9) MAYER, J.E. y MAYER, M. G. *Statistical Mechanics*, Wiley, Nueva York, N.Y., 2a. ed., 491 + xv págs. (1977).
- (10) PATHRIA, R.K. *Statistical Mechanics*, Pergamon, Londres, 2a ed., 527 págs. (1977).
- (11) REIF, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, Nueva York, N.Y., 651 + x págs. (1965). (Existe edición castellana.)
- (12) RUSHBROOKE, G.S. *Introduction to Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press, 334 + xiii págs. (1960).
- (13) SCHRÖDINGER, E. *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, Inglaterra, 88 págs. (1946).
- (14) TER HAAR, D. *Elements of Thermostatistics*, Holt, Rinehart & Winston, Nueva York, N.Y., 288 págs. (1966).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su reconocimiento a la señora Isabel Cóceres de Agusti por la labor de mecanografiado del manuscrito original.





## COLECCIÓN DE MONOGRAFÍAS CIENTÍFICAS

### Publicadas

#### Serie de matemática

- N° 1. La Revolución en las Matemáticas Escolares, por el Consejo Nacional de Maestros de Matemáticas de los Estados Unidos de América
- N° 2. Espacios Vectoriales y Geometría Analítica, por Luis A. Santaló.
- N° 3. Estructuras Algebraicas I, por Enzo R. Gentile.
- N° 4. Historia de las Ideas Modernas en la Matemática, por José Babini.
- N° 5. Álgebra Lineal, por Orlando E. Villamayor.
- N° 6. Álgebra Lineal e Geometría Euclidiana, por Alexandre Augusto Martins Rodrigues.
- N° 7. El Concepto de Número, por César A. Trejo.
- N° 8. Funciones de Variable Compleja, por José I. Nieto.
- N° 9. Introducción a la Topología General, por Juan Horváth.
- N° 10. Funções Reais, por Djairo G. de Figueiredo.
- N° 11. Probabilidad e Inferencia Estadística, por Luis A. Santaló.
- N° 12. Estructuras Algebraicas II (Álgebra Lineal), por Enzo R. Gentile.
- N° 13. La Revolución en las Matemáticas Escolares (Segunda Fase), por Howard F. Fehr, John Camp y Howard Kellog.
- N° 14. Estructuras Algebraicas III (Grupos Finitos), por Horacio H. O'Brien.
- N° 15. Introducción a la Teoría de Grafos, por Fausto A. Toranzos.
- N° 16. Estructuras Algebraicas IV (Álgebra Multilineal), por Artibano Micali y Orlando E. Villamayor.
- N° 17. Introdução à Análise Funcional: Espaços de Banach e Cálculo Diferencial, por Leopoldo Nachbin.
- N° 18. Introducción a la Integral de Lebesgue en la Recta, por Juan Antonio Gatica.
- N° 19. Introducción a los Espacios de Hilbert, por José I. Nieto.
- N° 20. Elementos de Biomatemática, por Alejandro B. Engel.
- N° 21. Introducción a la Computación, por Jaime Michelow.
- N° 22. Estructuras Algebraicas V (Teoría de Cuerpos), por Héctor A. Merklen.

#### Serie de física

- N° 1. Concepto Moderno del Núcleo, por D. Allan Bromley.
- N° 2. Panorama de la Astronomía Moderna, por Félix Cernuschi y Sayd Codina.
- N° 3. La Estructura Electrónica de los Sólidos, por Leopoldo M. Falicov.

- Nº 4. Física de Partículas, por Igor Saavedra.
- Nº 5. Experimento, Razonamiento y Creación en Física, por Félix Cernuschi.
- Nº 6. Semiconductores, por George Bemski.
- Nº 7. Aceleradores de Partículas, por Fernando Alba Andrade.
- Nº 8. Física Cuántica, por Onofre Rojo y Harold V. McIntosh.
- Nº 9. La Radiación Cósmica, por Gastón R. Mejía y Carlos Aguirre.
- Nº 10. Astrofísica, por Carlos Jaschek y Mercedes C. de Jaschek.
- Nº 11. Ondas, por Oscar J. Bressan y Enrique Gaviola.
- Nº 12. El Láser, por Mario Garavaglia.
- Nº 13. Teoría Estadística de la Materia, por Antonio E. Rodríguez y Roberto E. Caligaris.

#### Serie de química

- Nº 1. Cinética Química Elemental, por Harold Behrens LeBas.
- Nº 2. Bioenergética, por Isaias Raw y Walter Colli.
- Nº 3. Macromoléculas, por Alejandro Paladini y Moisés Burachik.
- Nº 4. Mecanismo de las Reacciones Orgánicas, por Jorge A. Brioux.
- Nº 5. Elementos Encadenados, por Jacobo Gómez-Lara.
- Nº 6. Enseñanza de la Química Experimental, por Francisco Giral.
- Nº 7. Fotoquímica de Gases, por Ralf-Dieter Penzhorn.
- Nº 8. Introducción a la Geoquímica, por Félix González-Bonorino.
- Nº 9. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno, por Pedro Joseph-Nathan.
- Nº 10. Cromatografía Líquida de Alta Presión, por Harold M. McNair y Benjamín Esquivel H.
- Nº 11. Actividad Óptica, Dispersión Rotatoria Óptica y Dicroísmo Circular en Química Orgánica, por Pierre Crabbé.
- Nº 12. Espectroscopia Infrarroja, por Jesús Morcillo Rubio.
- Nº 13. Polarografía, por Alejandro J. Arví y Jorge A. Bolzan.
- Nº 14. Paramagnetismo Electrónico, por Juan A. McMillan.
- Nº 15. Introducción a la Estereoquímica, por Juan A. Garbarino.
- Nº 16. Cromatografía en Papel y en Capa Delgada, por Xorge A. Domínguez.
- Nº 17. Introducción a la Espectrometría de Masa de Sustancias Orgánicas, por Otto R. Gottlieb y Raimundo Braz Filho.
- Nº 18. Cinética Química, por Rodolfo V. Cadena.
- Nº 19. Fuerzas Intermoleculares, por Mateo Díaz Peña.
- Nº 20. Físico-Química de Superficies, por Tibor Rabockal.
- Nº 21. Corrosión, por José R. Galvele.

#### Serie de biología

- Nº 1. La Genética y la Revolución en las Ciencias Biológicas, por José Luis Reissig.
- Nº 2. Bases Ecológicas de la Explotación Agropecuaria en la América Latina, por Guillermo Mann F.
- Nº 3. La Taxonomía y la Revolución en las Ciencias Biológicas, por Elías R. de la Sota.
- Nº 4. Principios Básicos para la Enseñanza de la Biología, por Oswaldo Frota-Pessoa.

- Nº 5. A Vida da Célula, por Renato Basile.  
 Nº 6. Microorganismos, por J. M. Gutiérrez-Vázquez.  
 Nº 7. Principios Generales de Microbiología, por Norberto J. Palleroni.  
 Nº 8. Los Virus, por Enriqueta Pizarro-Suárez y Gamba.  
 Nº 9. Introducción a la Ecología del Bentos Marino, por Manuel Vegas Vélez.  
 Nº 10. Biosíntesis de Proteínas y el Código Genético, por Jorge E. Allende.  
 Nº 11. Fundamentos de Inmunología e Inmunología Química, por Félix Córdoba Alva y Sergio Estrada-Parra.  
 Nº 12. Bacteriófagos, por Romilio Espejo T.  
 Nº 13. Biogeografía de América Latina, por Angel L. Cabrera y Abraham Willink.  
 Nº 14. Relación Huésped-Parásito. Mecanismo de Patogenicidad de los Microorganismos, por Manuel Rodríguez Leiva.  
 Nº 15. Genética de Poblaciones Humanas, por Francisco Rothhammer.  
 Nº 16. Introducción a la Ecofisiología Vegetal, por Ernesto Medina.  
 Nº 17. Aspectos de Biología Celular y la Transformación Maligna, por Manuel Rieber.  
 Nº 18. Transporte a Través de la Membrana Celular, por P. J. Garrahan y A. F. Rega.  
 Nº 19. Duplicación Cromosómica y Heterocromatina a Nivel Molecular y Citológico, por Néstor O. Bianchi.  
 Nº 20. Citogenética Básica y Biología de los Cromosomas, por Francisco A. Sáez y Horacio Cardoso.  
 Nº 21. Ecología de Poblaciones Animales, por Jorge E. Rabinovich.

### En preparación

#### Serie de matemática

Estructuras Algebraicas VI (Estructuras de Álgebras), por Artibano Micali.

Estructuras Algebraicas VII (Formas Cuadráticas), por Francisco M. Piscoya.

#### Serie de física

Teoría de Fluidos en Equilibrio, por Antonio E. Rodríguez y Roberto E. Caligaris.

Aplicação da Teoria de Grupos na Espectroscopia Raman e do Infra-Vermelho, por Jorge Humberto Nicola y Anildo Bristoti.

Geofísica, por Alvaro F. Espinosa.

Introducción a la Espectroscopia Atómica, por Mario Garavaglia y Athos Giacchetti.

Superconductividad, por Miguel Kiwi.

Efecto Mössbauer, por Jacques A. Danon.

Magnetismo, por Horacio A. Farach.

Elementos de Cristalografía Física, por Jaime Rodríguez Lara.

## Serie de química

Síntesis Orgánica, por Eduardo Sánchez.  
Catálisis Homogénea, por Eduardo Humeres A.  
Catálisis Heterogénea, por Sergio Droguett.  
Cromatografía de Gases, por Harold M. McNair.  
Introducción a la Electroquímica, por Dionisio Posadas.  
Fisicoquímica de Interfases, por Javier Garfias Ayala.  
Química de Suelos, por Elemer u. Bornemisza.  
Introducción a la Metalurgia Física, por Joaquín Hernández Marín.  
Historia de Algunas Ideas Modernas en la Ciencia, por Desiderio Papp.

## Serie de biología

Etología: El Estudio del Comportamiento Animal, por Raúl Vaz-Ferreira.  
Citogenética Ultraestructural y la Biología Molecular de los Cromosomas, por R. Wettstein y Roberto Sotelo.  
Análisis de Sistemas en Ecología, por Gilberto C. Gallopin.  
Comportamiento y Aprendizaje, por Héctor Maldonado y Josué A. Núñez.  
Principios Básicos de la Contracción Muscular, por Carlos Caputo.  
Germinación, por Luiz Gouvêa Laboriau.  
Clastogénesis y Contaminación Ambiental, por Fernando Noel Dulout.  
Fotosíntesis, por Rubén H. Vallejos.  
Introducción a la Teoría y Práctica de la Taxonomía Numérica, por Jorge V. Crisci.  
Cromosomas Humanos y de Primates, por Máximo E. Drets y Héctor Seuanez.

Nota: Las personas interesadas en adquirir estas obras deben dirigirse a la Unidad de Ventas y Promoción, Organización de los Estados Americanos, Washington, D. C., 20006 o a las Oficinas de la Secretaría General de la OEA en el país respectivo.