

Cap. 1

Notas características de los sistemas macroscópicos

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

Capítulo I *Notas características de los sistemas macroscópicos*

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

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

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

Justifiquemos esta esperanza con mayor detalle. Cualquier sis-

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

tema macroscópico consta de muchos átomos. Las leyes de la mecánica cuántica, que describen el comportamiento dinámico de las partículas atómicas, están bien establecidas. Las fuerzas electromagnéticas responsables de las interacciones entre estas partículas atómicas se han comprendido también perfectamente. Ordinariamente, son las únicas fuerzas interesantes, porque las fuerzas gravitatorias entre las partículas atómicas son en general despreciablemente pequeñas comparadas con las electromagnéticas. Además, tampoco es necesario ordinariamente un conocimiento de las fuerzas nucleares, puesto que los núcleos atómicos no se fraccionan en la mayoría de los sistemas físicos macroscópicos corrientes ni en la totalidad de los sistemas químicos y biológicos². Por consiguiente, podemos llegar a la conclusión de que nuestro conocimiento de las leyes de la física microscópica debería ser totalmente adecuado para permitirnos, en principio, deducir las propiedades de cualquier sistema macroscópico a partir de un conocimiento de sus constituyentes microscópicos.

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1 Fluctuaciones en el equilibrio

Un ejemplo sencillo de un sistema compuesto de muchas partículas es un gas de moléculas idénticas, por ejemplo de moléculas de argón (Ar) o de nitrógeno (N_2). Si el gas está *diluido* (o sea, si el número de moléculas por unidad de volumen es pequeño), la separación media entre las moléculas es grande y su interacción mutua es, por tanto, pequeña. El gas se dice que es *ideal* si está suficientemente diluido para que la interacción entre sus moléculas sea casi despreciable³. Un gas ideal es, por tanto, particularmente simple. Cada una de sus moléculas emplea la mayor parte de su tiempo moviéndose como una partícula libre no influida por la presencia de las demás moléculas o de las paredes del recinto; raramente se acerca bastante a otras moléculas o a la pared para interactuar (o chocar) con ellas. Además, si el gas está suficientemente diluido, la separación media entre sus moléculas es mucho mayor que la longitud de onda de De Broglie de una molécula. En este caso, los efectos mecánico-cuánticos son de importancia despreciable y es permisible considerar a las moléculas como partículas discernibles moviéndose a lo largo de trayectorias clásicas⁴.

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

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

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

vimiento. Imágenes sucesivas de la película nos mostrarían las posiciones de las moléculas a intervalos regulares separados por un tiempo corto determinado τ_0 . Podríamos entonces examinar cada imagen separadamente o bien observar la película mediante un proyector.

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

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

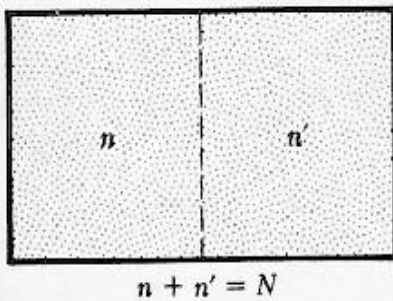


Fig. 1.1 Caja conteniendo un gas ideal compuesto por N moléculas. La caja está subdividida en dos partes iguales mediante una pared imaginaria. El número de moléculas en la mitad izquierda se designa por n y el de la mitad derecha por n' .

$$n + n' = N \quad (1)$$

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

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

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

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

$$P_N = \frac{1}{2^N} \quad (2)$$

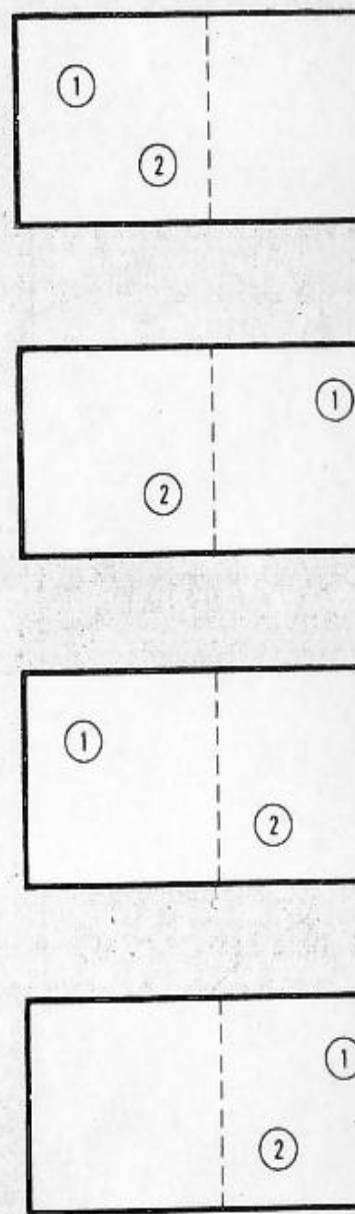


Fig. 1.2 Diagrama esquemático de las cuatro maneras diferentes en que pueden distribuirse dos moléculas entre las dos mitades de una caja.

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

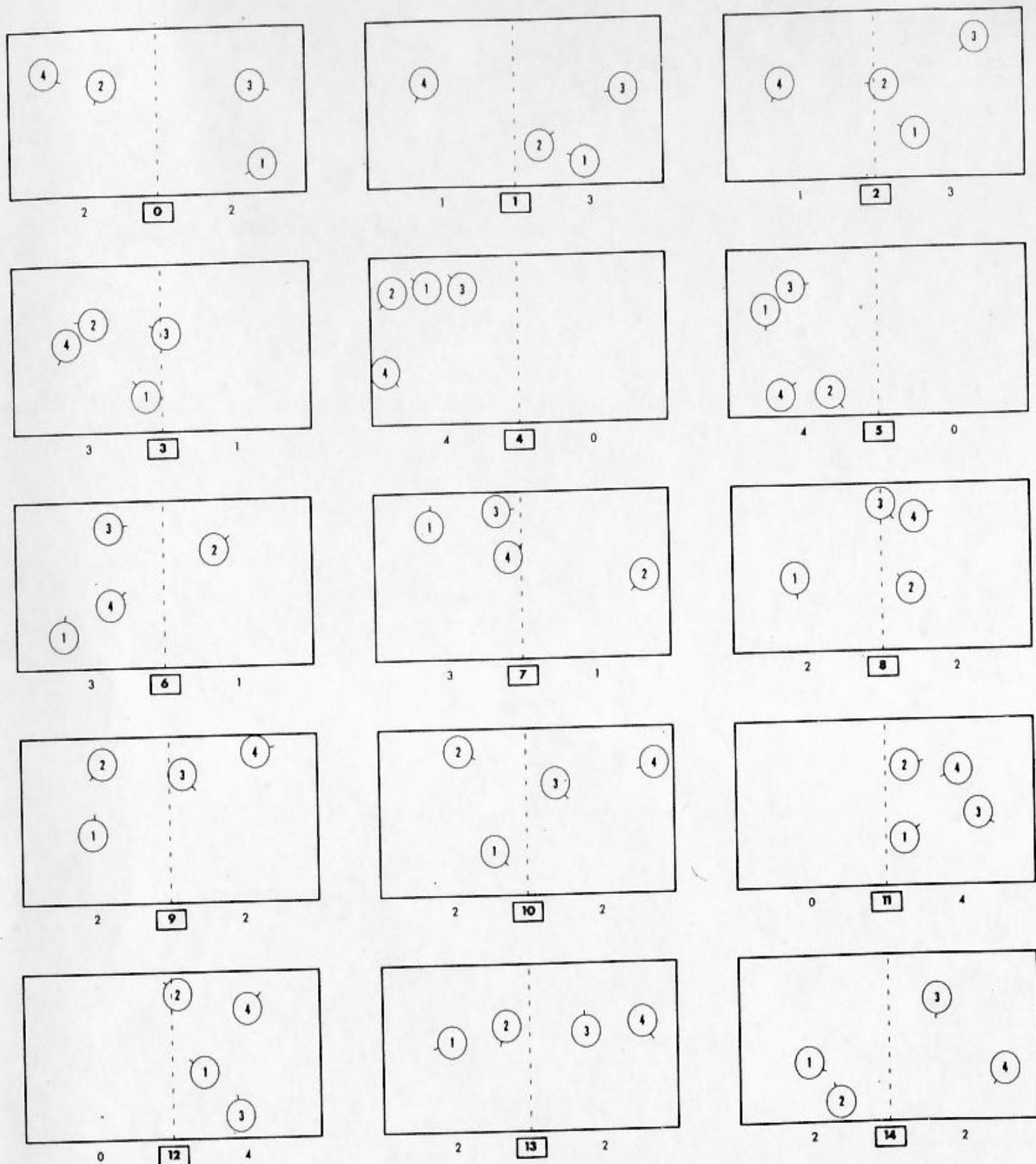


Fig. 1.3 Figuras construidas con ayuda de un ordenador electrónico en donde se ven cuatro partículas en una caja. Los quince cuadros sucesivos (señalados por $j = 0, 1, 2, \dots, 14$) son figuras realizadas bastante tiempo después a partir

del cálculo con sus condiciones iniciales supuestas. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja viene especificada debajo de las mismas. El segmento corto que sale de cada partícula indica la dirección de su velocidad.

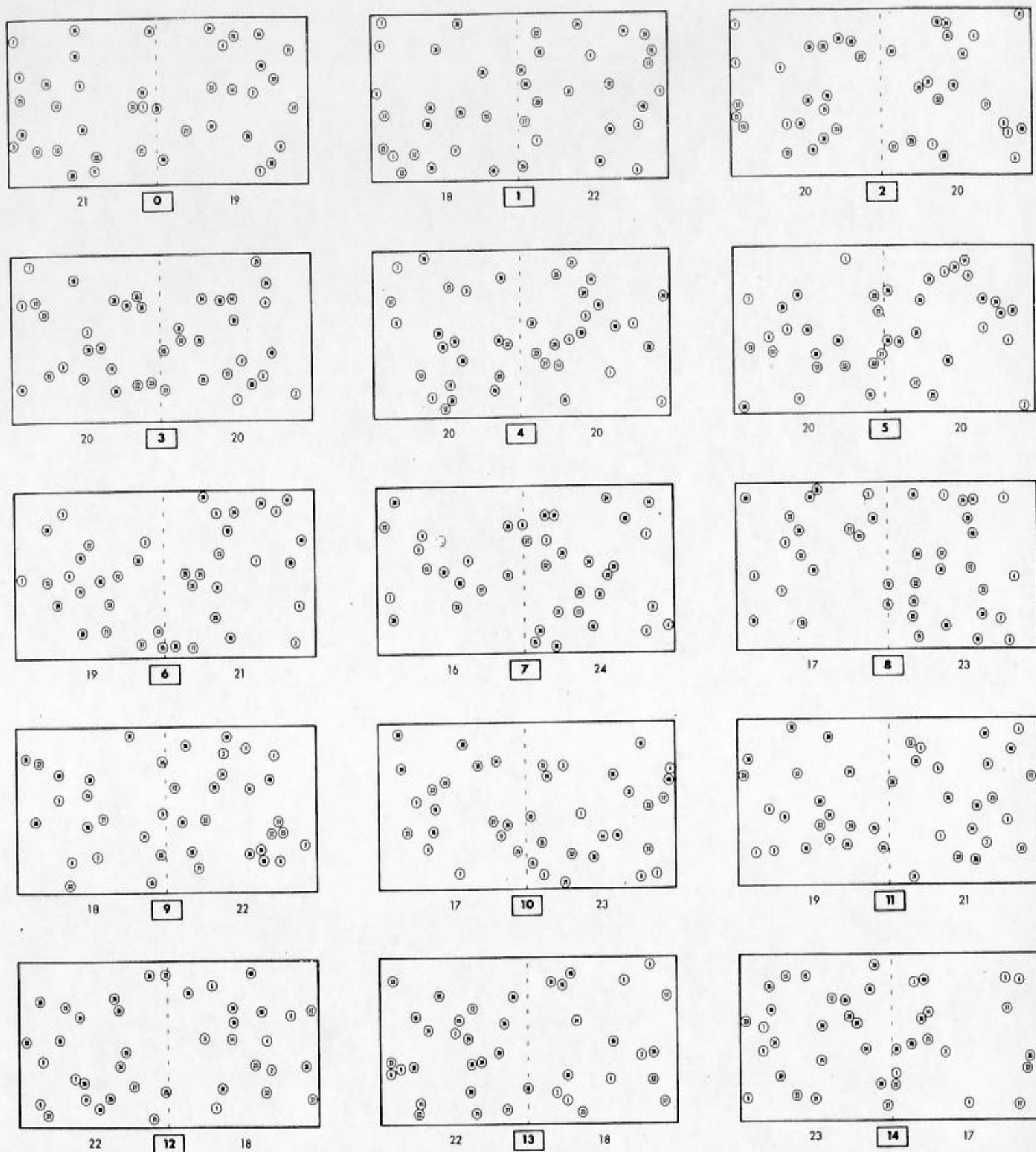


Fig. 1.4 Figuras construidas con ayuda de un ordenador electrónico mostrando 40 partículas en una caja. Los quince cuadros sucesivos (señalados por $j = 0, 1, 2 \dots, 14$) son figuras realizadas bastante tiempo después del principio del

cálculo con sus condiciones iniciales supuestas. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito debajo de ellas. No se han indicado las velocidades de las partículas.

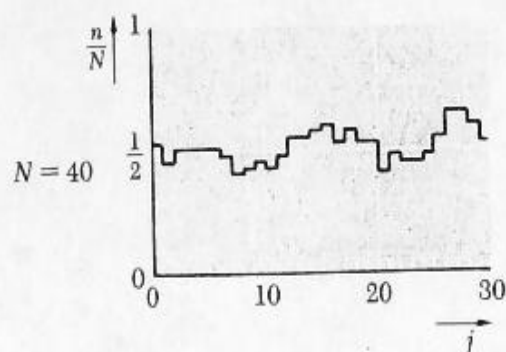
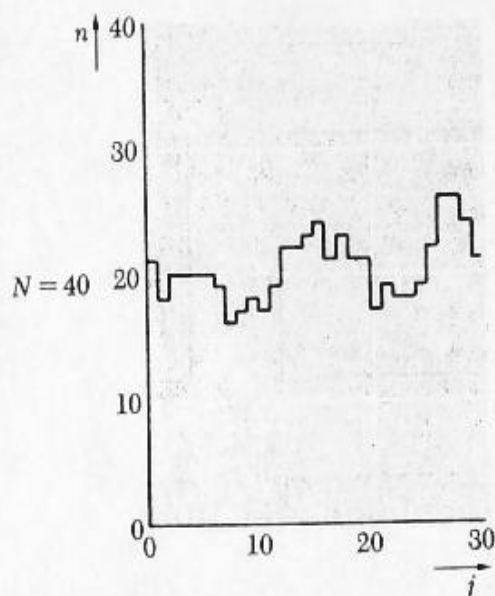
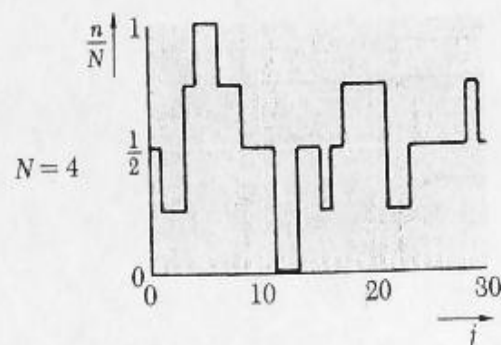
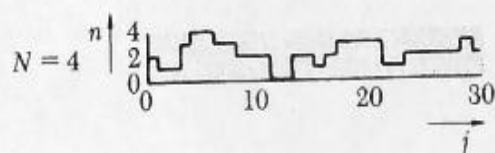


Fig. 1.5 Número n de partículas en la mitad izquierda de la caja en función del número del cuadro j o del tiempo transcurrido, $t = j\tau_0$. El número n en el cuadro j está indicado por una línea horizontal que se extiende de j a $j+1$. Los gráficos se refieren a la Fig. 1.3 para $N=4$ partículas y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

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

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

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

Figuras construidas mediante un ordenador electrónico

Las páginas anteriores y varias de las posteriores muestran figuras construidas mediante una calculadora digital electrónica de alta velocidad. La situación investigada en cada caso es el movimiento clásico de varias partículas en una caja, estando representadas las partículas mediante discos moviéndose en dos dimensiones. Las fuerzas entre dos partículas cualesquiera, o entre una partícula y una pared, se supone que son semejantes a las que actúan entre objetos "rígidos" (es decir, se anulan cuando no se tocan y se hacen infinitas cuando se ponen en contacto). Todos los choques resultantes son, por consiguiente, elásticos. A la calculadora se le especifican algunas posiciones y velocidades iniciales de las partículas. Se pide entonces resolver numérica-

mente las ecuaciones del movimiento de estas partículas para todos los tiempos siguientes (o anteriores) y representar visualmente sobre un osciloscopio de rayos catódicos las posiciones de las moléculas en los instantes sucesivos $t = j\tau_0$, siendo τ_0 algún intervalo pequeño de tiempo fijo y $j = 0, 1, 2, 3, \dots$. Una cámara de cine que fotografíe la pantalla del osciloscopio nos dará entonces las escenas sucesivas reproducidas en las figuras. La calculadora se utiliza, pues, para simular con detalle un experimento hipotético en el que interviene la interacción dinámica entre muchas partículas.

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

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

$$P_0 = \frac{1}{2^N} \quad (3)$$

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

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

Ejemplo

Consideremos el caso especial en el que el gas se compone únicamente de cuatro moléculas. El número $C(n)$ de configuraciones posibles de cada clase viene dado en la Tabla 1.1. Supongamos que una película de este gas se compone de un gran número de cuadros. Es de esperar entonces que la fracción P_n de estos cuadros que muestran n moléculas en la

mitad izquierda (y en correspondencia $n' = N - n$ en la mitad derecha) vendrá dada por:

$$\begin{aligned} P_4 &= P_0 = \frac{1}{16}, \\ P_3 &= P_1 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}, \\ P_2 &= \frac{6}{16} = \frac{3}{8}. \end{aligned} \quad (4a)$$

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

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

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

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

de la caja ⁶. Finalmente, supongamos que se considera el ejemplo más real de una caja que tiene un volumen de 1 cm³ y que contiene aire a la presión atmosférica y temperatura ambiente. Dicha caja contiene alrededor de $2,5 \times 10^{19}$ moléculas [véase Ec. (27) más adelante en este capítulo]. Una fluctuación en donde todas ellas estén situadas en una mitad de la caja deberá aparecer en promedio una vez cada

$$22,5 \times 10^{19} \approx 107,5 \times 10^{18}$$

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

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

$$\Delta n \equiv n - \frac{1}{2}N \quad (5)$$

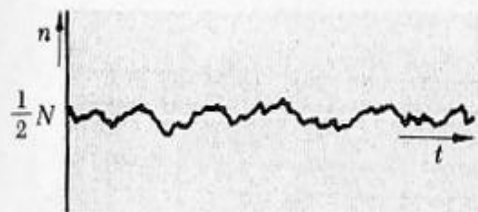


Fig. 1.7 Gráfica esquemática que muestra cómo fluctúa el número n de moléculas en una mitad de una caja en función del tiempo t . El número total de moléculas es N .

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

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

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

hipotética del gas aparecerá muy compleja, puesto que la situación de las moléculas individuales son diferentes en cada cuadro de la misma. Cuando dichas moléculas se mueven, el estado microscópico del gas cambia así de un modo muy complicado. Desde un punto de vista a gran escala o *macroscópico*, sin embargo, no se está interesado en el comportamiento de todas y cada una de las moléculas, sino en una descripción mucho menos detallada del gas. Así pues, el estado *macroscópico* o *macroestado* del gas en un instante cualquiera puede describirse perfectamente especificando meramente el *número* de moléculas situadas en cualquier parte de la caja en ese momento⁷. Desde este punto de vista macroscópico, el gas aislado que se ha dejado sin perturbar durante bastante tiempo representa un caso muy sencillo puesto que su estado macroscópico no tiende a variar con el tiempo. Supongamos que, a partir de un cierto instante t_1 , observamos el gas durante algún período de tiempo moderadamente largo τ tomando una película del mismo. Además, supongamos que, a partir de otro instante t_2 , observamos nuevamente el gas durante el mismo tiempo τ mediante otra película. Desde un punto de vista macroscópico estas dos películas parecerían indistinguibles. En cada caso, el número n de partículas en la mitad izquierda de la caja fluctuaría ordinariamente alrededor del mismo valor $\frac{1}{2}N$ y la magnitud de las fluctuaciones ordinarias también parecería semejante. Sin tener en cuenta casos muy excepcionales (que se estudiarán en la sección siguiente), el macroestado observado del gas es, pues, independiente del tiempo de partida de nuestras observaciones; es decir, podemos afirmar que el macroestado de nuestro gas no tiende a variar con el tiempo. En particular, el valor alrededor del cual fluctúa n (o más exactamente, su valor medio) no tiende a variar con el tiempo. Un sistema de muchas partículas (como nuestro gas) cuyo estado macroscópico no tiende a variar con el tiempo se dice que está en equilibrio.

Nota

Para definir el concepto de una media en el tiempo en términos precisos, designemos con $n(t)$ el número de moléculas en la mitad izquierda de

la caja en cualquier instante t . El valor medio en el tiempo de n en cualquier momento t , calculado en un intervalo de tiempo τ , puede repre-

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

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

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

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

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

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

1.2 Irreversibilidad y tendencia al equilibrio

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

Grandes fluctuaciones que se presentan rara vez en el equilibrio

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

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

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

Nuestro comentario puede pues resumirse del siguiente modo: si se sabe que n adquiere un valor n_1 que es apreciablemente diferente de su valor medio en equilibrio $\frac{1}{2}N$, entonces n casi⁹ siempre cambia en el sentido que tiende al valor de equilibrio $\frac{1}{2}N$. En términos físicos, el valor n_1 corresponde a una distribución de las moléculas con muy poca uniformidad y éstas deberán moverse de un modo muy especial para conservar tal falta de uniformidad. El incesante movimiento de la molécula da como resultado casi siempre su mezcla tan completa que llegan a distribuirse en toda la caja del modo más al azar (o uniforme) posible. (Véanse las Figs. 1.15 y 1.20 al final de esta sección.)

Notas

Obsérvese que lo afirmado en el párrafo anterior es igualmente aplicable, sea positiva o negativa la fluctuación grande ($n_1 - \frac{1}{2}N$). Si es positiva, el valor n_1 corresponderá casi siempre al máximo de una fluctua-

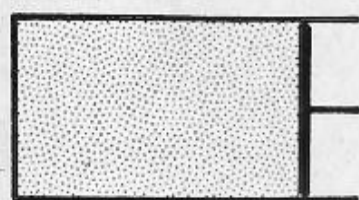
ción en n (como la indicada por el pico X en la Fig. 1.8). Si es negativa, casi siempre corresponderá al mínimo de una fluctuación en n . El razonamiento que conduce a la conclusión obtenida en el párrafo per-



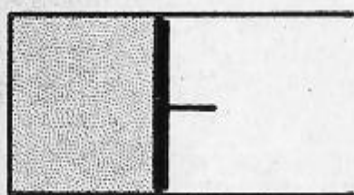
Fig. 1.8 Gráfica esquemática que muestra las raras ocasiones en las que el número n de moléculas en una mitad de una caja exhiben fluctuaciones grandes alrededor de su valor de equilibrio $\frac{1}{2}N$.

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

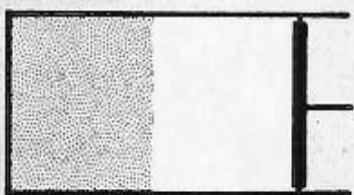
⁹ Empleamos la palabra "casi" puesto que, en lugar de corresponder a un máximo como el X, el valor n_1 puede muy rara vez caer en la parte creciente de un pico como el Y. En este caso, n inicialmente aumentaría, es decir, cambiaría alejándose de su valor de equilibrio $\frac{1}{2}n$.



(a)



(b)



(c)

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

manece, sin embargo, esencialmente idéntico.

Nótese también que lo que se indica en ese párrafo permanece válido independientemente de si el cambio en el tiempo es en sentido progresivo o regresivo (es decir, indepen-

dientemente de si una película del gas se proyecta hacia adelante o hacia atrás mediante un proyector). Si n_1 corresponde a un máximo como el indicado por el pico X en el sistema t_1 , entonces n debe disminuir tanto para $t > t_1$ como para $t < t_1$.

Condiciones iniciales especialmente preparadas

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

Ejemplos

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

De modo equivalente consideramos una caja dividida en dos partes iguales mediante un tabique (véase Figura 1.10). Su mitad izquierda está

llena con N moléculas de un gas, mientras que la derecha está vacía. Si el gas está en equilibrio en estas condiciones, la distribución de sus moléculas es esencialmente uniforme en toda la parte izquierda de la caja. Imaginemos que ahora se quita repentinamente el tabique. Inmediatamente después las moléculas están entonces todavía uniformemente distribuidas en dicha mitad. Esta distribución, sin embargo, es altamente no uniforme bajo las nuevas condiciones que dejan a las moléculas libres para moverse a través de toda la caja.

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

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

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

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

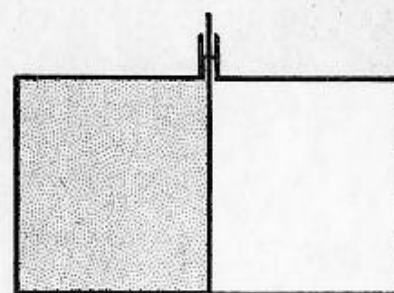
(7)

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

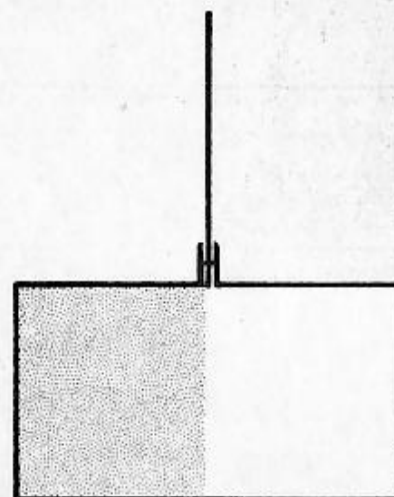
Ejemplo

Refiriéndonos a la Fig. 1.10 consideremos nuevamente la caja dividida en dos partes iguales por un tabique.

La mitad izquierda contiene N moléculas del gas, mientras que la derecha está vacía. Imaginemos ahora

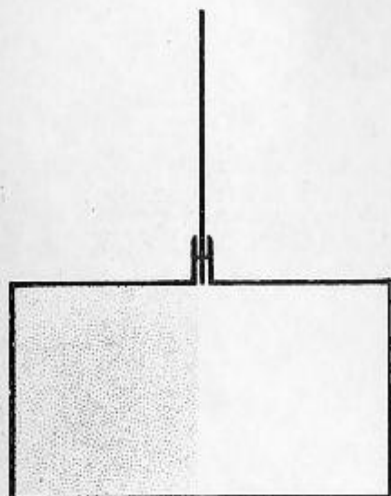


(a)

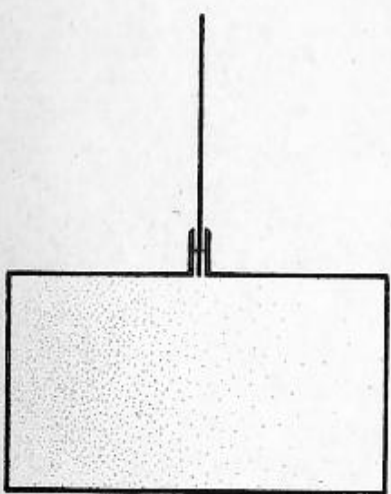


(b)

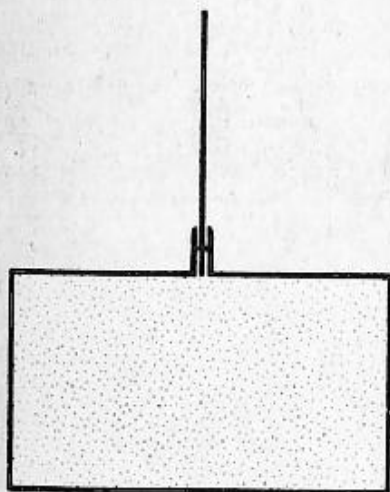
Fig. 1.10 Cuando se retira repentinamente la pared en (a) todas las moléculas inmediatamente después están situadas en la mitad izquierda de la caja, como se ve en (b).



(a)



(b)



(c)

que se retira repentinamente el tabique, solo parcialmente (como se indica en la Fig. 1.13) y no completamente (como en el experimento de la Fig. 1.10). En ambos experimentos la situación poco aleatoria inmediatamente después de haber retirado el tabique (cuando el número n de moléculas en la mitad izquierda es igual a N) tiende a cam-

biar en el tiempo hasta que las moléculas resultan estar distribuidas de un modo esencialmente uniforme en toda la caja (de modo que $n \approx \frac{1}{2}N$). Pero el tiempo necesario para alcanzar la condición de equilibrio final será mayor en el experimento de la Fig. 1.13 que en el de la Fig. 1.10.

Irreversibilidad

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

Ejemplo

Supongamos, por ejemplo, que se filma el proceso que tiene lugar después que el tabique de la Fig. 1.10 se retira repentinamente. La película proyectada hacia delante nos mostraría al gas esparciéndose (como se indica en la Fig. 1.11) hasta distribuirse de un modo esencialmente uniforme en toda la caja.

Este proceso es muy familiar. Por otra parte, la película proyectada hacia atrás nos mostraría al gas, inicialmente distribuido uniformemente por toda la caja, concentrándose el mismo espontáneamente en la mitad izquierda de la caja hasta dejar vacía la mitad de la derecha. Este es un proceso que virtualmente

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

no se observa nunca en la realidad. Esto no significa que sea imposible; es extraordinariamente improbable. Lo que muestra la película hacia atrás podría suceder si todas las moléculas se moviesen de un modo muy especial¹⁰. Pero es totalmente im-

probable que todas las moléculas se muevan alguna vez de este modo especial; ciertamente es tan improbable como que se verifique una fluctuación en la que $n = N$ (en una situación en donde el gas está en equilibrio en toda la caja).

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

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

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

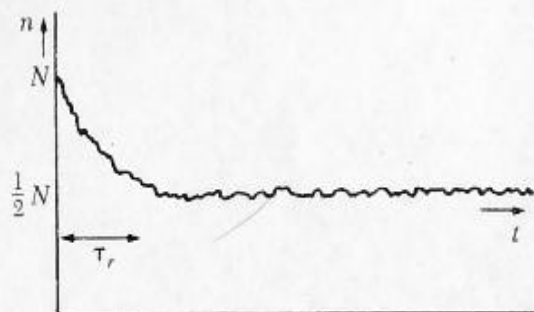


Fig. 1.12 Gráfica esquemática mostrando cómo varía el número n de moléculas en la mitad izquierda de la caja en la Fig. 1.11 en función del tiempo t , empezando en el instante inmediatamente después de haber retirado la pared. El tiempo de relajación se ha indicado por τ_r .

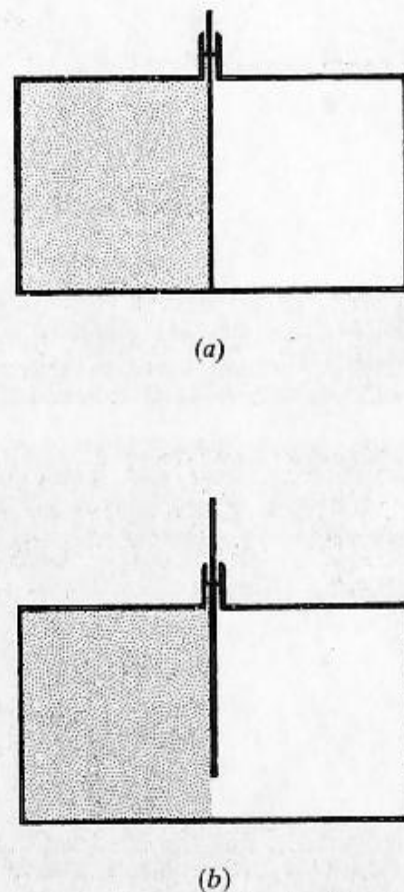
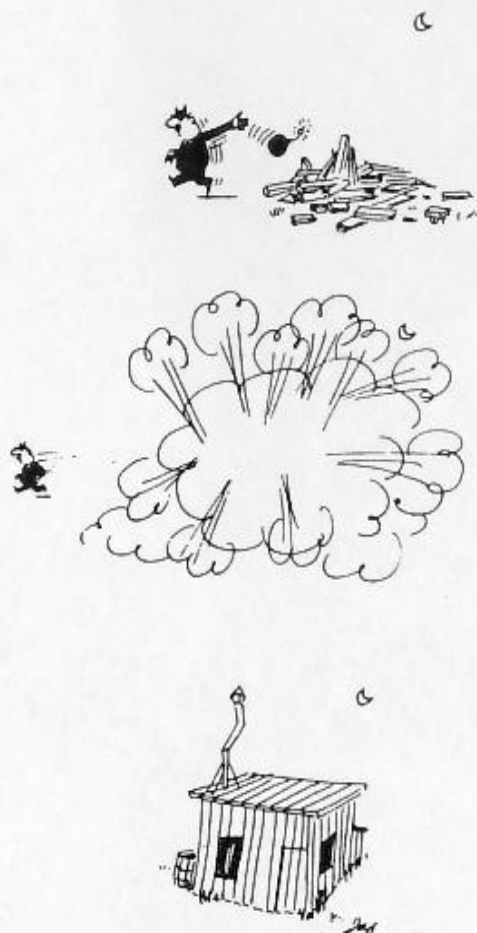


Fig. 1.13 La partición en (a) se ha retirado repentinamente pero sólo parcialmente, como se ve en (b).



THE SATURDAY EVENING POST

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

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

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

Ejemplo

Consideremos una caja que contiene una sola molécula moviéndose en su interior y chocando elásticamente con las paredes. Si tomamos una película de este sistema y luego examinamos su proyección en una pantalla, nunca podría decir si la película está siendo rodada hacia adelante o hacia atrás en el proyector. Consideremos ahora una caja que contiene N moléculas de un gas ideal. Supongamos que se proyecta sobre una pantalla una película de este gas, y se exhibe un proceso en el cual las moléculas del gas, originalmente distribuidas uniformemente en la caja entera, terminan por quedar concentradas en su mitad izquierda. ¿A qué conclusión podríamos llegar? Si $N = 4$, este tipo de proceso podría en realidad ocurrir con relativa frecuencia como resultado de una fluctuación espontánea. (En promedio, 1 de cada 16 cuadros de la película mostrará todas las moléculas en la mitad izquierda de la caja). De aquí que no podamos

decir con certidumbre apreciable si el film está siendo proyectado hacia adelante o hacia atrás. (Véase la Fig. 1.15.) Pero si $N = 40$, este tipo de proceso ocurrirá muy raramente en la realidad como resultado de una fluctuación espontánea. (En promedio, sólo 1 de cada $2^N = 2^{40} \approx 10^{12}$ imágenes de la película mostrarán todas las moléculas en la izquierda de la caja). Es mucho más probable que la película esté siendo proyectada hacia atrás, y presente el resultado de una intervención anterior, por ejemplo, la operación de retirar un tabique que había confinado previamente las moléculas en la mitad izquierda de la caja. (Véase la Fig. 1.17.) Para un gas ordinario en donde $N \sim 10^{20}$, nunca ocurrirán en realidad fluctuaciones espontáneas del tipo observado en la pantalla. Se puede, por tanto, estar casi completamente seguro de que la película está siendo proyectada hacia atrás.

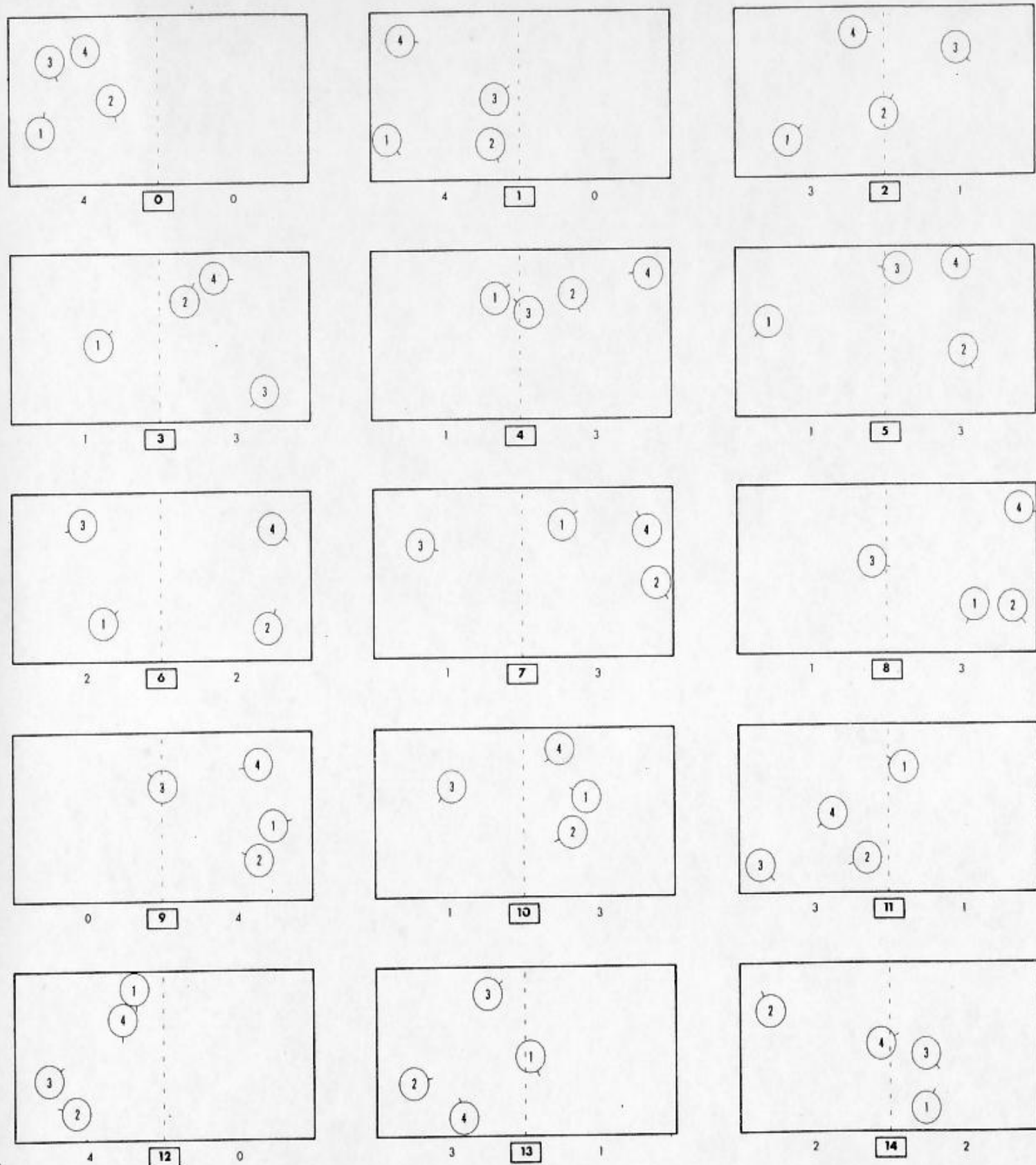


Fig. 1.16 Figuras obtenidas mediante una computadora mostrando 4 partículas en una caja. Las figuras se construyeron partiendo del caso especial en que todas las partículas están en la mitad izquierda de la caja y en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ y se les ha dado unas velocidades arbitrarias. La evolución resultante del

sistema con el tiempo se ve entonces en la secuencia de cuadros $j = 0, 1, 2, \dots, 14$. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito directamente debajo de cada mitad. El segmento corto que sale de cada partícula indica la dirección de la velocidad de la partícula.

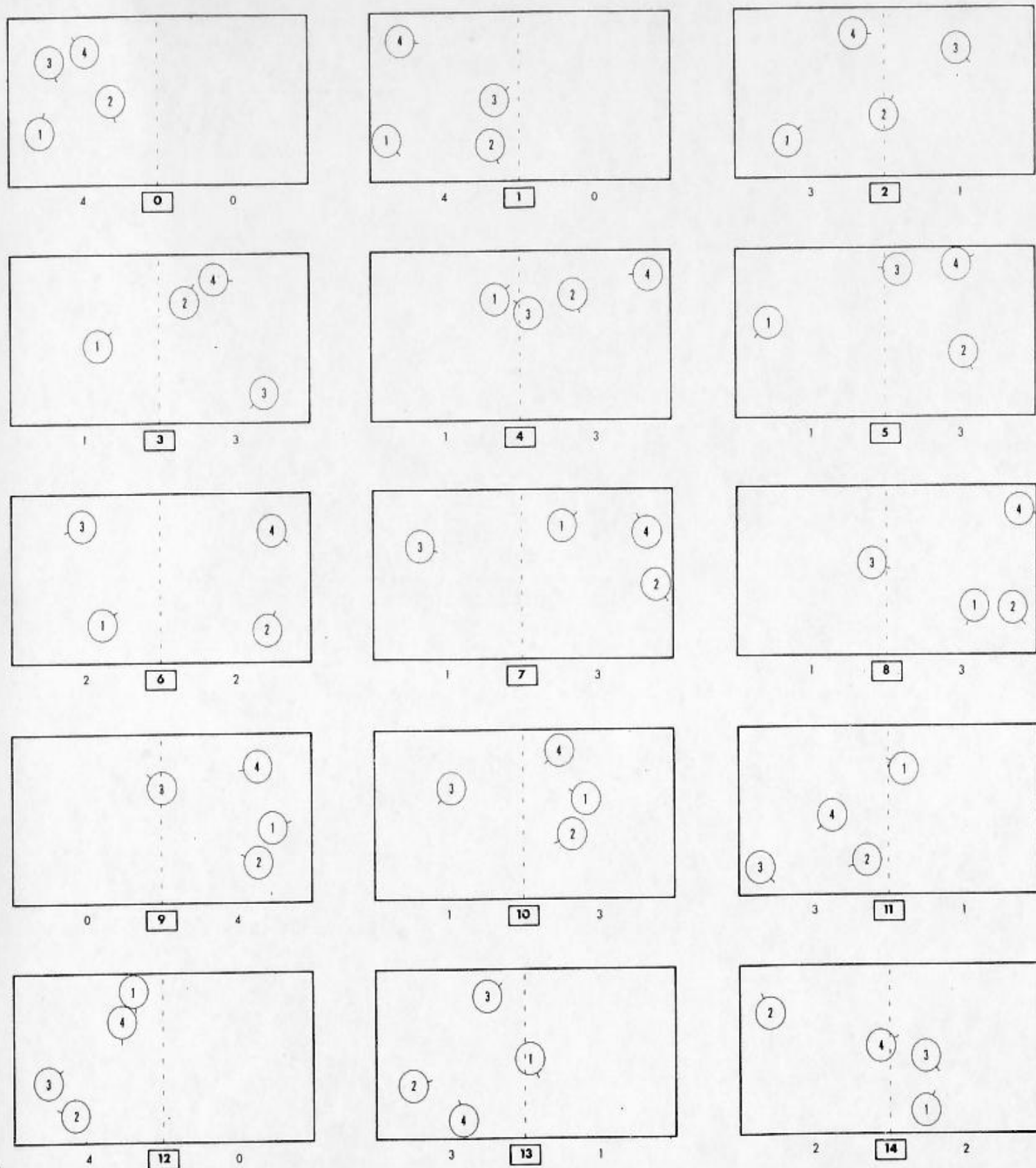


Fig. 1.16 Figuras obtenidas mediante una computadora mostrando 4 partículas en una caja. Las figuras se construyeron partiendo del caso especial en que todas las partículas están en la mitad izquierda de la caja y en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ y se les ha dado unas velocidades arbitrarias. La evolución resultante del

sistema con el tiempo se ve entonces en la secuencia de cuadros $j = 0, 1, 2, \dots, 14$. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito directamente debajo de cada mitad. El segmento corto que sale de cada partícula indica la dirección de la velocidad de la partícula.

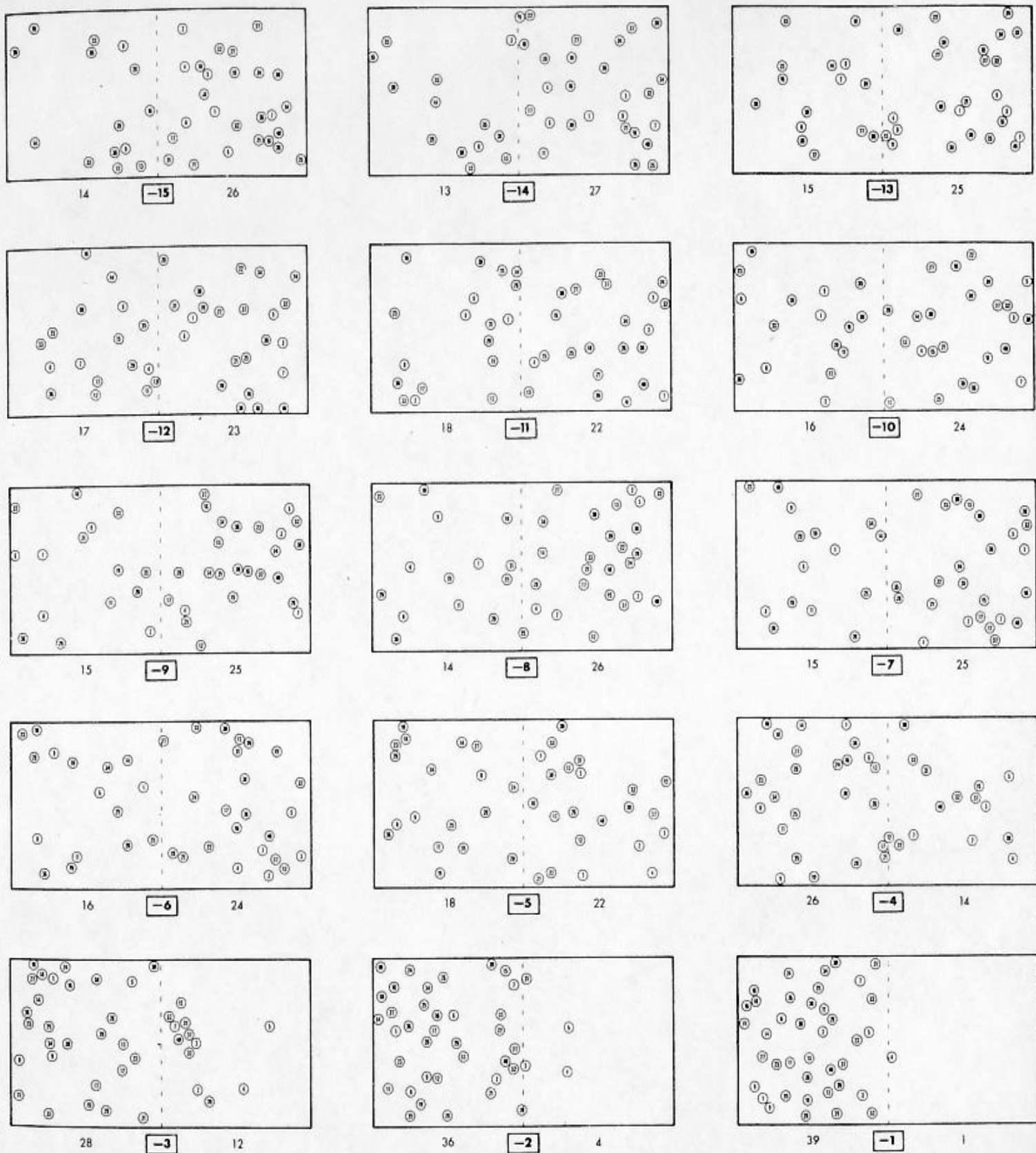


Fig. 1.17 Construcción de una posible historia del pasado correspondiente a la Fig. 1.18. Las figuras de esta página se calcularon empezando con todas las partículas en la mitad izquierda de la caja en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ de la página de al lado, e *invertiendo* las direcciones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

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

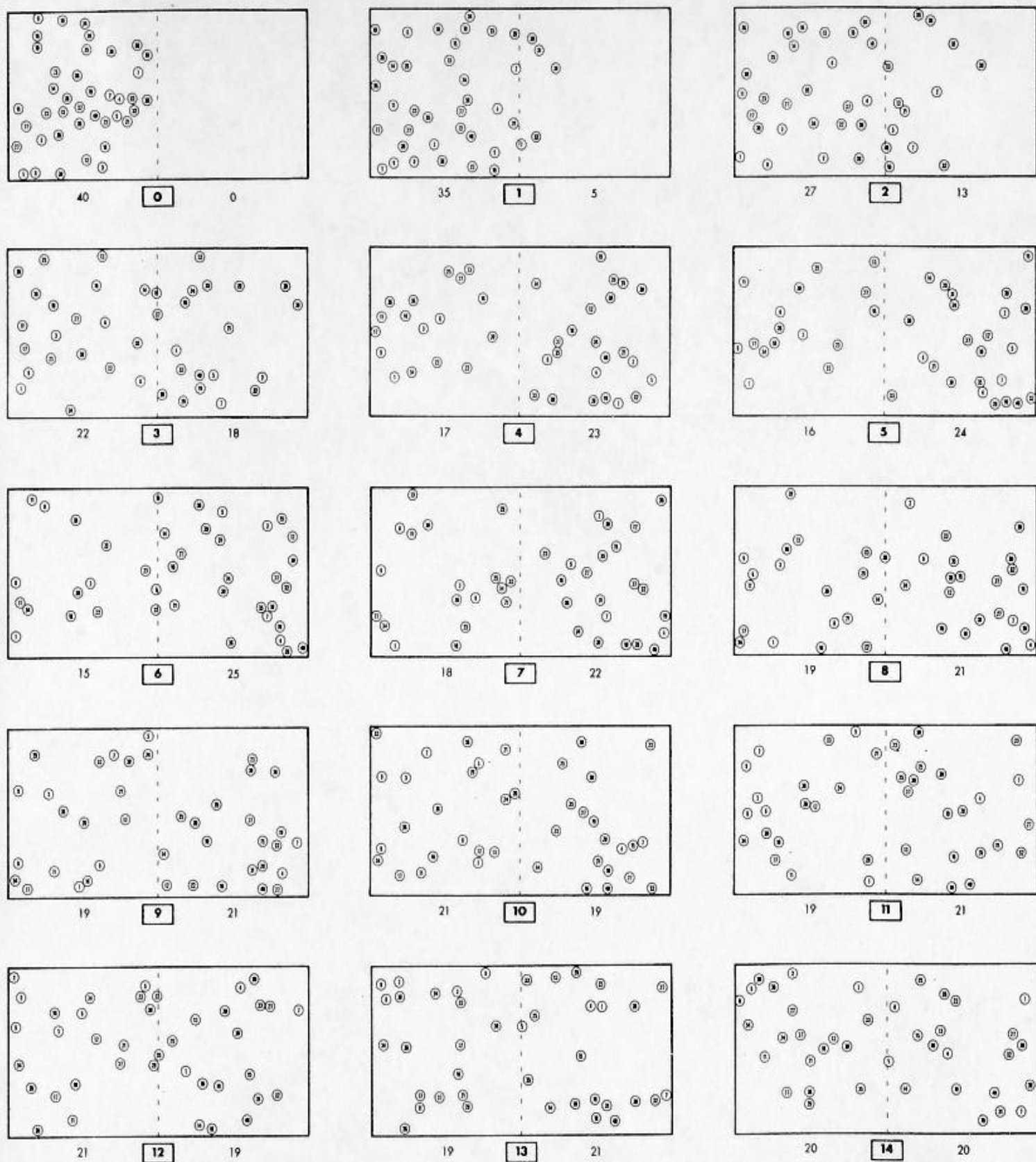


Fig. 1.18 Figuras construidas mediante un ordenador electrónico mostrando 40 partículas en una caja. Las figuras se construyeron partiendo del caso especial en que todas las partículas están en la mitad izquierda de la caja y en las posiciones indicadas en el cuadro $j=0$ y se les ha

dado unas velocidades arbitrarias. La evolución resultante del sistema con el tiempo se ve entonces en la secuencia de cuadros $j=0, 1, 2, \dots, 14$. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito directamente debajo de cada mitad. No se han indicado las velocidades.

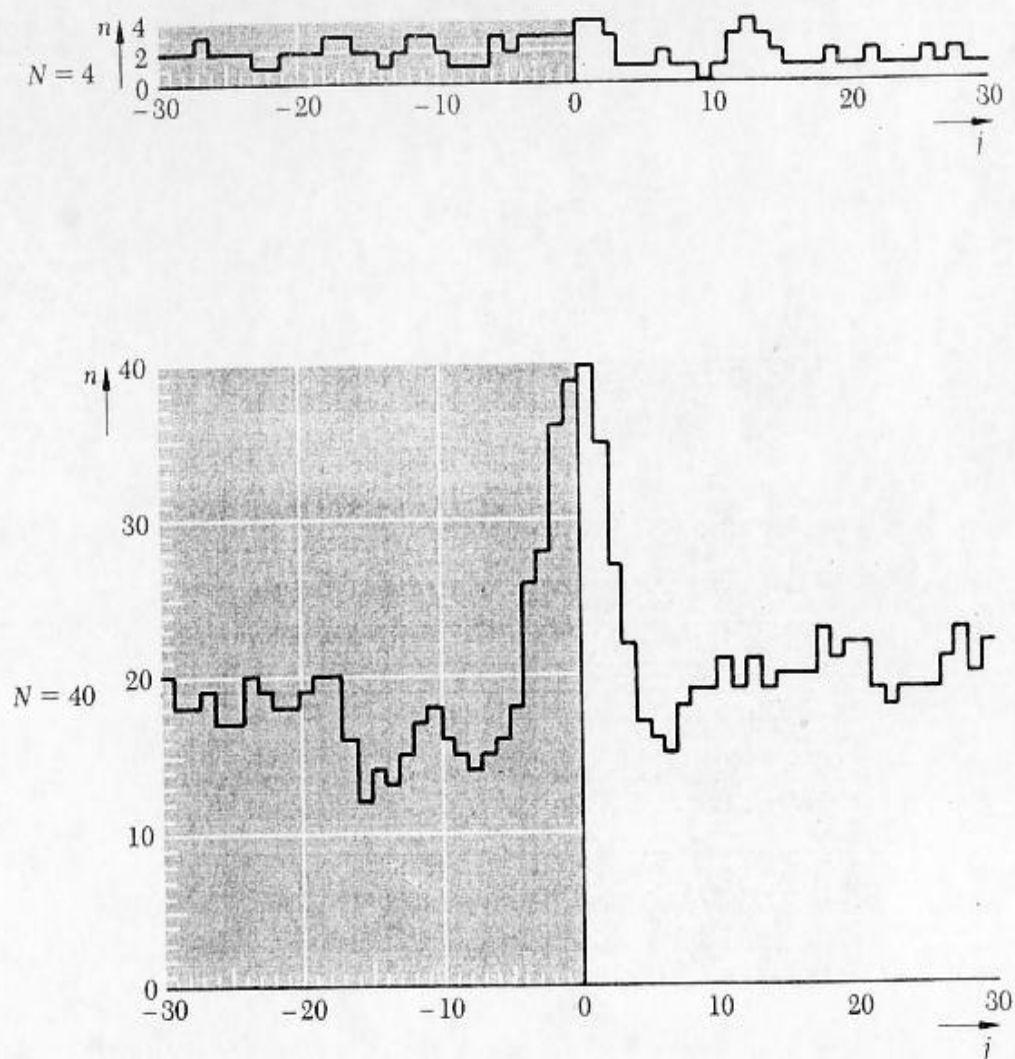


Fig. 1.19 Número n de partículas en la mitad izquierda de la caja en función del índice del cuadro j o del tiempo $t = j\tau_0$. El número n en el cuadro j está indicado por una línea horizontal que se extiende de j a $j+1$. Los gráficos corresponden a las Figs. 1.15 y 1.16 para $N = 4$ partículas y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

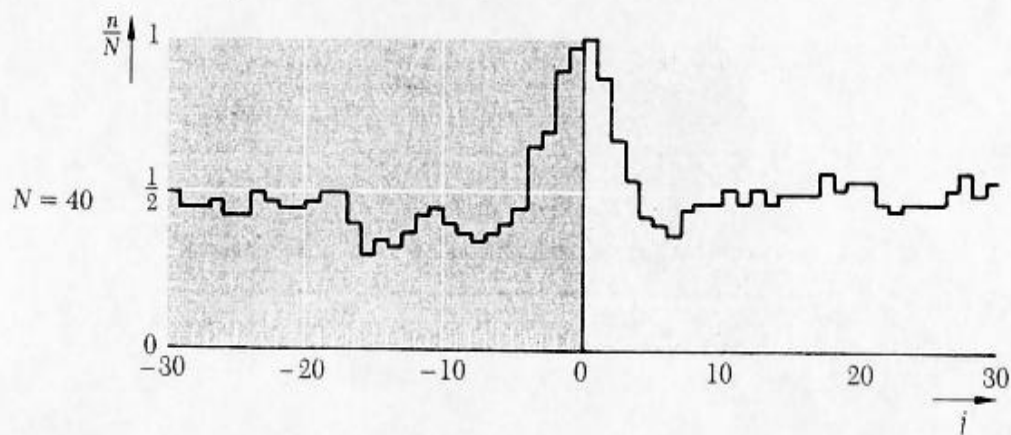
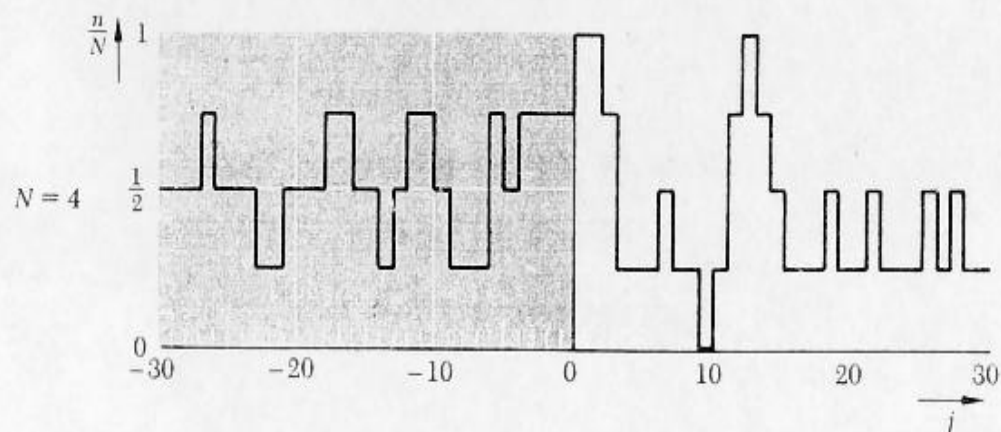


Fig. 1.20 Número relativo n/N de partículas en la mitad izquierda de la caja en función del índice del cuadro j o del tiempo $t = j\tau_0$. La información presentada es por otra parte la misma que la de la Figura 1.19.

1.3 Otros ejemplos

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

Sistema ideal de N spines

Consideremos un sistema de N partículas cada una de las cuales tiene un "spin $\frac{1}{2}$ " y un momento magnético asociado de valor μ_0 . Las partículas pueden ser electrones, átomos con un electrón no apareado o núcleos como los protones. El concepto de spin debe describirse en función de las ideas cuánticas. La afirmación de que una partícula tiene un spin $\frac{1}{2}$ lleva consigo que una medición de la componente (a lo largo de una dirección especificada) del momento cinético de spin de la partícula puede tener únicamente dos resultados posibles: la componente medida puede ser $+\frac{1}{2}\hbar$ o $-\frac{1}{2}\hbar$ (en donde $\hbar$ designa la constante de Planck dividida por 2π), o sea, puede decirse que el spin se orienta paralela o antiparalelamente a la dirección especificada. En correspondencia, la componente del momento magnético de la partícula (a lo largo de la dirección especificada) puede ser $+\mu_0$ o $-\mu_0$, o sea, puede decirse también que el momento magnético señala paralela o antiparalelamente a la dirección especificada. Para mayor simplicidad, designaremos estas dos orientaciones posibles como "arriba" y "abajo" respectivamente¹¹.

El sistema de N partículas con spin $\frac{1}{2}$ es así completamente análogo a un colección de N barras imantadas, cada una de las cuales tiene un momento magnético μ_0 que puede orientarse hacia arriba o hacia abajo. Para mayor sencillez podemos considerar que las partículas están esencialmente fijas en su posición, como sería el caso si fuesen átomos situados en los nudos de la red de un sólido¹². Llamaremos ideal a este sistema de spines si la interacción



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

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

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

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

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

Distribución de la energía en un gas ideal

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

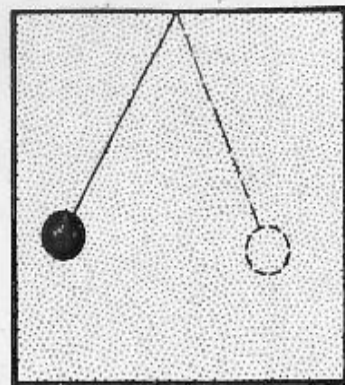
energía total E del gas debe permanecer constante, ya que la energía potencial de interacción entre las moléculas es despreciable. De aquí surge la cuestión básica: ¿Cómo se distribuye la energía total fija entre todas las moléculas? (Si una molécula es monoatómica, su energía ϵ es exclusivamente de carácter cinético, $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$, siendo m su masa y v su velocidad). Es posible que un grupo de moléculas pueda tener energías muy elevadas mientras que otro grupo pueda tener energías muy bajas. Pero esta clase de situación es muy especial y no deberá persistir cuando las moléculas chocan entre sí, intercambiando así energía. La situación de equilibrio independiente del tiempo que se alcanza finalmente corresponde, por lo tanto, a la distribución más al azar de la energía total del gas entre todas las moléculas. Cada molécula tiene entonces, en valor medio, la misma energía y, por consiguiente, la misma velocidad¹³. Además, como no existe ninguna dirección preferente en el espacio, la situación más aleatoria es aquella en la que la velocidad de cada molécula señala con igual probabilidad en cualquier dirección.

Péndulo oscilando en un gas

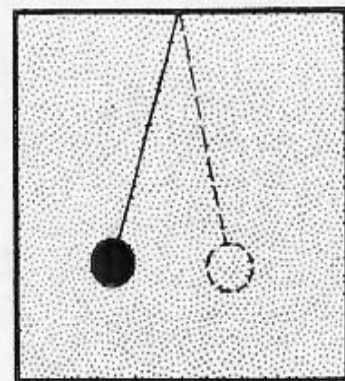
Consideremos un péndulo que se pone a oscilar en una caja que contiene un gas ideal. Si el gas no estuviera presente, el péndulo continuaría oscilando indefinidamente sin cambio en la amplitud. (Despreciamos la influencia del rozamiento que pueda existir en el punto de apoyo del péndulo.) Pero en presencia del gas la situación es muy diferente. Las moléculas del gas chocan constantemente con el disco del péndulo. En cada uno de estos choques se transfiere energía desde el citado disco a una de las moléculas o viceversa. ¿Cuál es el efecto resultante de estas colisiones? Nuevamente se puede responder a esta cuestión mediante nuestro razonamiento corriente y general sin necesidad de considerar el choque en detalle¹⁴. La energía E_b (cinética más potencial) del disco del péndulo más la energía total E_g de todas las moléculas del gas debe permanecer constante puesto que el sistema

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

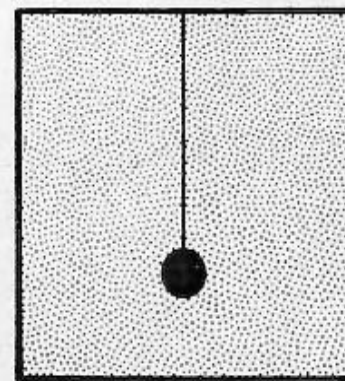
¹⁴ Un análisis detallado nos mostraría que el disco del péndulo sufre más colisiones por unidad de tiempo con las moléculas situadas en el lado hacia el que se mueve que con las moléculas situadas en el otro lado. Como resultado, son más frecuentes los choques en los que el disco pierde energía cediéndola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



(a)



(b)



(c)

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

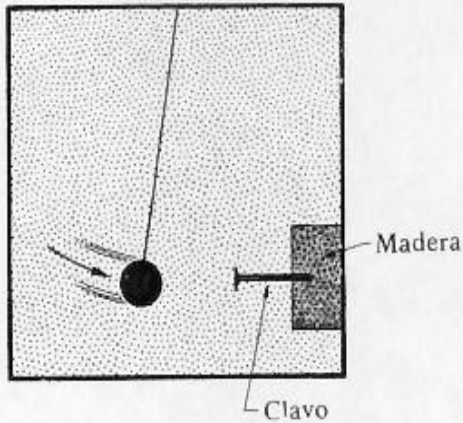


Fig. 1.23 Dispositivo con el que puede conseguirse que el disco del péndulo golpee un clavo y realice así trabajo introduciéndolo en un pedazo de madera.

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

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

1.4 Propiedades de la situación de equilibrio

Simplicidad de la situación de equilibrio

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

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

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

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

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

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

Posibilidad de observación de las fluctuaciones

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

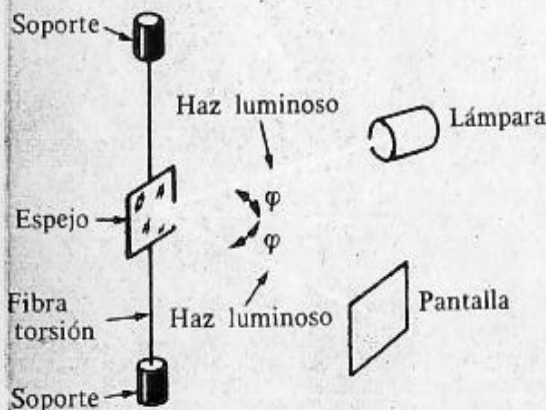


Fig. 1.24 Péndulo de torsión formado por un espejo montado sobre un hilo delgado. Un haz de luz reflejada por el espejo indica el ángulo de rotación ϕ del espejo.

Fluctuaciones de densidad en un gas

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

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

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

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

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

Por otra parte, supongamos que se desea investigar la difusión de la luz por una sustancia. Es decir, estamos

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

Fluctuaciones de un péndulo de torsión

Consideramos un hilo muy fino tenso entre dos soportes (o suspendido de uno solo y sometido a la influencia de la gravedad) en el que está sujeto un espejo. Cuando el espejo gira un ángulo pequeño, el hilo retorcido produce un momento de torsión recuperador. El espejo puede, pues, realizar pequeñas oscilaciones angulares y, de acuerdo con esto, constituye un péndulo de torsión. Como el momento recuperador de un hilo fino puede hacerse muy pequeño y un haz de luz reflejado en el espejo proporciona un modo muy eficaz de detectar pequeñas desviaciones angulares del espejo, se utiliza corrientemente un hilo de torsión para las mediciones con gran sensibilidad de momentos pequeños. Por ejemplo, puede recordarse que fue este dispositivo el utilizado por Cavendish para medir la constante universal de la gravitación y por Coulomb para determinar la fuerza electrostática entre cuerpos cargados. Cuando el péndulo de torsión sensible está en equilibrio, su espejo no está perfectamente quieto, sino que puede apreciarse que realiza unas oscilaciones angulares irregulares alrededor de su orientación media de equilibrio. (El caso es análogo al del

péndulo ordinario estudiado en la Sec. 1.3, que presenta en el equilibrio pequeñas fluctuaciones alrededor de su posición vertical.) Estas fluctuaciones son producidas ordinariamente por los impactos al azar sobre el espejo de las moléculas del aire que lo rodea.

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

Movimiento browniano de una partícula

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

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

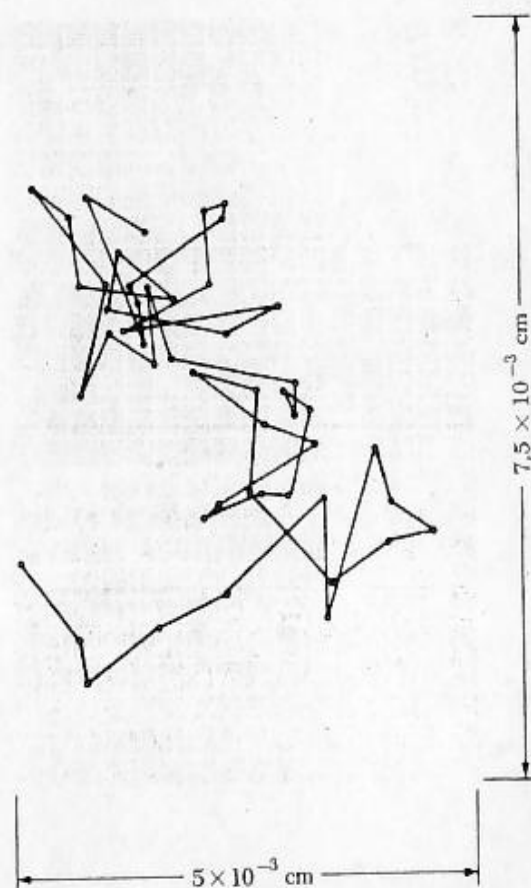


Fig. 1.25 Movimiento browniano de una partícula sólida, de 10^{-4} cm de diámetro, suspendida en agua y observada a través de un microscopio. En este diagrama se indica su movimiento tridimensional, proyectado en el plano horizontal del campo del microscopio, en donde las líneas unen las posiciones consecutivas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

Fluctuaciones de tensión a través de una resistencia

Si se conecta una resistencia eléctrica entre los terminales de entrada de un amplificador electrónico sensible, se observa que en su salida se presentan fluctuaciones de tensiones al azar. Despreciando el ruido que se origina en el mismo amplificador, la razón de su existencia radica en el movimiento browniano de los electrones en la resistencia. Supongamos, por ejemplo, que este movimiento desordenado conduce a una fluctua-

ción en donde el número de electrones en una mitad de la resistencia es mayor que en la otra mitad. La diferencia de carga resultante produce entonces un campo eléctrico en la resistencia y por tanto una diferencia de potencial entre sus extremos. Así pues, las variaciones de esta diferencia de potencial dan origen a fluctuaciones de tensión amplificadas por el instrumento electrónico.

La existencia de fluctuaciones puede tener importantes consecuencias prácticas. Esto es especialmente cierto en el caso en que se quieran medir pequeños efectos o señales, ya que pueden quedar enmascaradas por las fluctuaciones intrínsecas siempre presentes en el instrumento de medida. (Estas fluctuaciones se dice entonces que constituyen *ruido* porque su presencia dificulta las medidas.) Por ejemplo, es difícil utilizar una fibra de torsión para medir un momento o par que sea tan pequeño que la desviación angular que produce sea menor que el valor de las fluctuaciones intrínsecas de la posición angular en que se desvía el espejo. Análogamente, en el caso de la resistencia conectada al amplificador, es difícil medir un voltaje aplicado a la resistencia si éste es menor que el valor de las fluctuaciones intrínsecas de tensión siempre presentes en la misma¹⁵.

1.5 Calor y temperatura

Los sistemas macroscópicos que no están aislados pueden sufrir interacciones mutuas y, por tanto, intercambiar energía. Un modo evidente en que puede suceder esto es el caso en que un sistema realiza trabajo observable macroscópicamente sobre otro sistema. Por ejemplo, en la Fig. 1.28, el muelle comprimido A' ejerce una fuerza sobre el pistón comprimiendo al gas A. De modo análogo, en la Fig. 1.29, el gas comprimido A' ejerce una fuerza sobre el pistón que comprime el gas A. Cuando el pistón se deja en libertad y se mueve a través de una distancia macroscópica, la fuerza ejercida por A' realiza un trabajo¹⁶ sobre el sistema A.

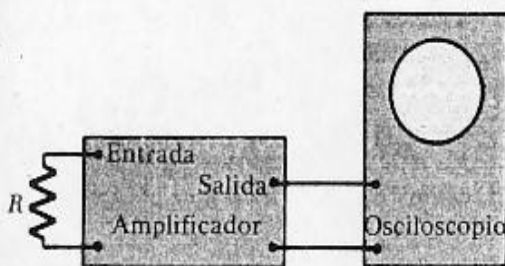


Fig. 1.26 Resistencia R conectada a los bornes de entrada de un amplificador sensible cuya salida puede verse en un osciloscopio.

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

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

Es, sin embargo, muy posible que dos sistemas macroscópicos puedan sufrir interacción bajo circunstancias en las que no se realiza trabajo. Este tipo de interacción, que se denomina *interacción térmica*, se verifica porque puede transferirse energía de un sistema a otro a escala atómica. La energía así transferida se llama *calor*. Imaginemos que el pistón de la Fig. 1.29 está sujeto en su posición de modo que no puede moverse. En este caso, ningún sistema puede realizar trabajo macroscópico sobre el otro independientemente de la fuerza resultante que se ejerza sobre el pistón. Por otra parte, los átomos del sistema A interaccionan (o chocan) con otros casi constantemente y pueden intercambiar así energía entre ellos mismos¹⁷. De modo análogo, los átomos del sistema A' intercambian energía entre ellos mismos. En el pistón, que constituye el límite entre las fases A y A', los átomos de A interaccionan con los del pistón, que a su vez interaccionan entre sí y luego actúan sobre los átomos de A'. De aquí que pueda transferirse energía desde A a A' (o desde A' a A) como resultado de muchas interacciones sucesivas entre los átomos de estos sistemas.

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

$$E + E' = \text{constante}^{18} \quad (8)$$

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

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

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

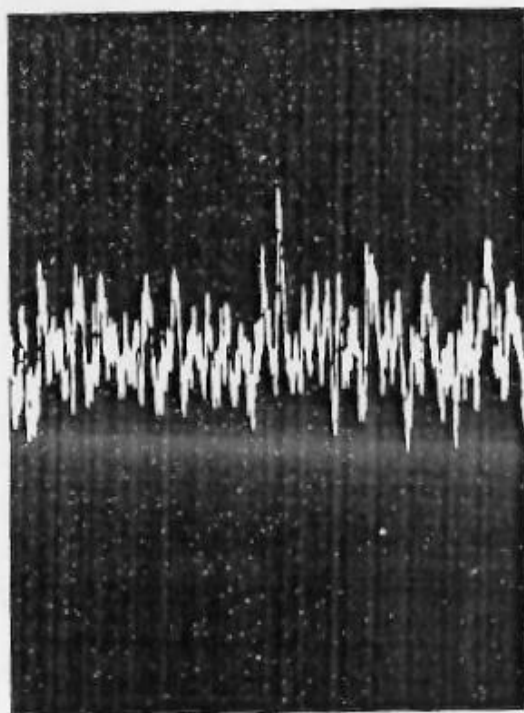


Fig. 1.27 Fotografía real de la tensión de ruido de salida en un osciloscopio dispuesto como el de la Fig. 1.26. (Fotografía por cortesía del Dr. F. W. Wright, Jr., University of California, Berkeley.)

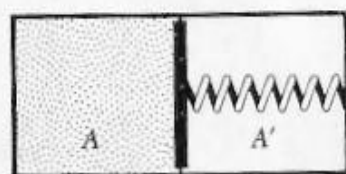


Fig. 1.28 El muelle comprimido A' trabaja sobre el gas A cuando el pistón se mueve cierta distancia macroscópica neta.



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

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

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}' \quad (9)$$

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

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} \quad \text{y} \quad \bar{\epsilon}' = \frac{E'}{N'} \quad (10)$$

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

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

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

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

$$\bar{\epsilon}_i \neq \bar{\epsilon}'_i \quad (11)$$

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

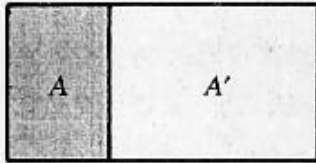


Fig. 1.30 Diagrama esquemático mostrando dos sistemas generales A y A' en contacto térmico entre sí.

$$\bar{\epsilon}_f = \bar{\epsilon}'_f \quad \text{o} \quad \frac{E_f}{N} = \frac{E'_f}{N'} \quad (12)$$

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

$$E'_f + E_f = E'_i + E_i \quad (13)$$

Así pues

$$\Delta E + \Delta E' = 0 \quad (13)$$

$$\text{o} \quad Q + Q' = 0 \quad (14)$$

en donde hemos escrito

$$Q \equiv \Delta E \equiv E_f - E_i \quad (15)$$

$$\text{y} \quad Q' \equiv \Delta E' \equiv E'_f - E'_i$$

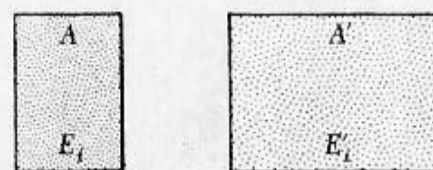
La magnitud Q es el *calor absorbido por A* en el proceso de interacción y se define como el aumento de energía de A que resulta del proceso de interacción térmica. Se aplica una definición análoga al calor Q' absorbido por A' .

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

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

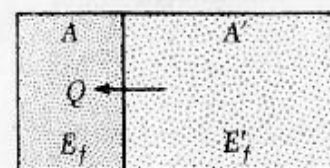
$$\bar{\epsilon}_i = \bar{\epsilon}'_i \quad (16)$$

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



$$\bar{\epsilon}_i < \bar{\epsilon}'_i$$

(a)



$$\bar{\epsilon}_f = \bar{\epsilon}'_f$$

$$E_f + E'_f = E_i + E'_i$$

$$Q = E_f - E_i = E'_i - E'_f$$

(b)

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

Temperatura

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

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

$$T = T' \quad (17)$$

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

del sistema A respecto al termómetro particular M ¹⁹.

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

1.6 Magnitudes típicas

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

Presión de un gas ideal

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

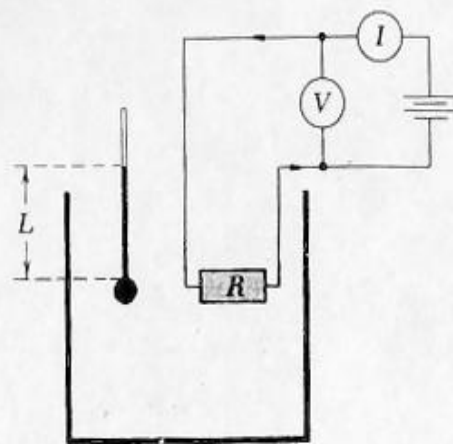


Fig. 1.32 Dos tipos diferentes de termómetros en contacto térmico con un sistema compuesto por un recipiente lleno de líquido. Uno de ellos es un termómetro de mercurio; su parámetro termométrico es la longitud L de la columna de mercurio en el tubo capilar de vidrio. El otro es una resistencia eléctrica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

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

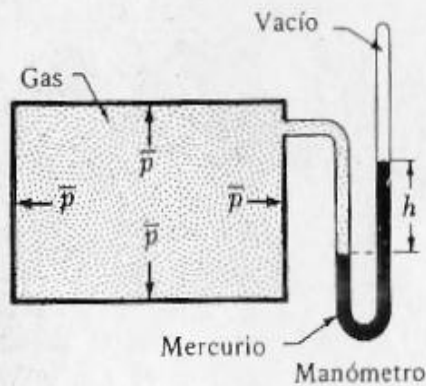


Fig. 1.33 Gas cuya presión media $\bar{p}$ se mide mediante un manómetro compuesto por un tubo en U lleno de mercurio. Con objeto de que el sistema esté en equilibrio mecánico, los niveles de mercurio deben ajustarse por sí mismos de modo que la columna de mercurio de altura h tenga un peso por unidad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

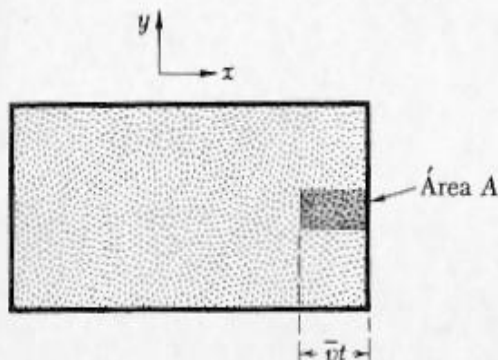


Fig. 1.34 Diagrama que muestra los choques de moléculas de gas contra un área A de una pared del recinto. (El eje z es perpendicular al papel y dirigido al lector.)

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

Para concretar, consideremos un gas ideal de N moléculas de masa m . Supongamos que el gas está en equilibrio y que está encerrado dentro de una caja en forma de paralelepípedo rectangular cuyo volumen es V . El número de moléculas por unidad de volumen será designado²⁰ convenientemente por $n \equiv N/V$. Puede suponerse que las aristas de la caja son paralelas a un conjunto de ejes cartesianos x, y, z como se ve en la Fig. 1.34.

Centremos nuestra atención en una pared de la caja, por ejemplo, la pared de la derecha que es perpendicular al eje x . Veamos primero cuántas moléculas chocan contra su área A de esta pared durante un corto intervalo de tiempo t . No todas las moléculas tienen la misma velocidad en un instante cualquiera. Pero como nos consideramos satisfechos con resultados aproximados, podemos simplificar nuestras consideraciones suponiendo que todas las moléculas se mueven con la misma velocidad, igual a su velocidad media $\bar{v}$. Las moléculas se mueven, sin embargo, al azar en todas direcciones de modo que, en valor, medio, un tercio de ellas (ó $\frac{1}{3}n$ moléculas por unidad de volumen) se mueven predominantemente a lo largo del eje x , un tercio a lo largo del eje y y otro tercio a lo largo del eje z . De las $\frac{1}{3}n$ moléculas por unidad de volumen que se mueven predominantemente a lo largo del eje x , la mitad de ellas ($\frac{1}{6}n$ moléculas por unidad de volumen) se mueven en sentido $+x$ hacia el área A , mientras que la mitad restante se mueve en sentido $-x$ alejándose de A . Una molécula cualquiera que tenga una velocidad dirigida predominantemente en el sentido $+x$ recorre durante un tiempo breve t una distancia $\bar{v}t$ en sentido $+x$. Si una molécula de éstas está situada dentro de una distancia $\bar{v}t$ del área A de la pared, chocará sobre ésta en el tiempo t ; pero si está más alejada que la distancia $\bar{v}t$ del área A , no alcanzará esta área y por ello no chocará con ella²¹. De aquí, que el número medio de moléculas que chocan contra el área A durante el tiempo t es igual simplemente al número medio de moléculas que tienen una velocidad predominantemente en el sentido $+x$ y que están contenidas

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

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

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

$$\left(\frac{1}{6}n\right)(A\bar{v}t)$$

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

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

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

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

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

o bien

$$\boxed{\bar{p} \approx \frac{1}{3}nm\bar{v}^2} \quad (19)$$

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

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

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

la relación (19) puede escribirse también como

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

Obsérvese que (19) y (21) dependen únicamente del número de moléculas por unidad de volumen, pero no hacen referencia a la naturaleza de las mismas. Estas relaciones son, pues, siempre válidas, independientemente de que el gas se componga de moléculas de He, Ne, O₂, N₂ o CH₄. La presión media de un gas ideal encerrado en un recipiente de volumen fijo proporciona así una medida muy directa de la energía cinética media de una molécula del gas.

* Estimaciones numéricas

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

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

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

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

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

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

$$\mu \equiv \frac{m}{m_0} \quad (23)$$

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

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

$$N_a \equiv \frac{1}{m_0} \quad (24)$$

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

$$N_a = \frac{m}{mm_0} = \frac{\mu}{m} \quad (25)$$

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

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

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

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

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

Utilicemos ahora las relaciones (19) o (21) de la presión de un gas, para estimar magnitudes moleculares correspondientes al gas nitrógeno (N_2) constituyente principal del aire. A la temperatura ambiente y presión atmosférica (10^6 dinas/cm²), la masa de gas N_2 contenida dentro de un recipiente que tiene un volumen de un

litro (10^3 cm³) se halla experimentalmente *que vale* 1,15 gramos aproximadamente. Como el peso atómico de un átomo N es 14, el peso molecular de una molécula N_2 es $2 \times 14 = 28$. Por tanto, 28 gramos de gas N_2 contiene un número de Avogadro $N_a = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas de N_2 . El número total N de moléculas en el

recipiente experimental es, pues

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

de modo que

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

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

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

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

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

De aquí que según (20):

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

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



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

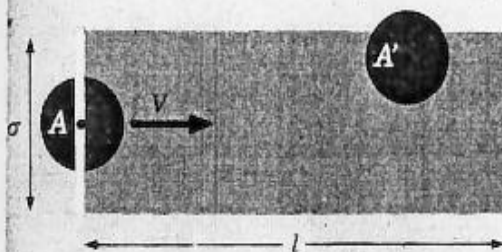


Fig. 1.36 Diagrama que muestra los choques sufridos por una molécula particular A cuando se encuentra con otra A' cuyo centro está situado dentro del volumen barrido por el área σ del disco imaginario que lleva A .

Recorrido libre medio

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

El área σ del disco imaginario que lleva la molécula es

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

$$N \cdot \frac{3}{2} \times 10^{21}$$

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

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

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

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \quad (32)$$

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

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

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

De aquí (31) nos da para la sección recta

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

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

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{1}{(2.5 \times 10^{19})(12 \times 10^{-16})}$$

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

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

1.7 Problemas importantes de la física macroscópica

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

Conceptos fundamentales

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

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

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

Propiedades de los sistemas en equilibrio

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

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

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

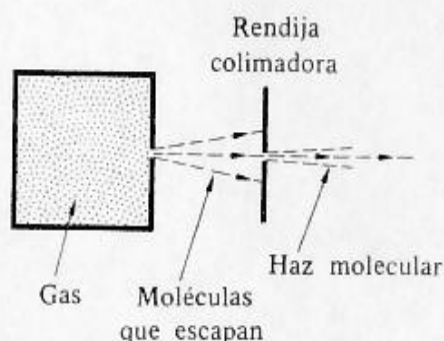


Fig. 1.37 Un recipiente lleno con gas tiene un pequeño orificio a través del cual algunas moléculas pueden escapar al vacío inmediato. La colimación de estas moléculas mediante una o más rendijas produce un haz molecular bien definido. La distribución de velocidades de las moléculas en el haz está estrechamente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

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

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



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

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

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

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

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

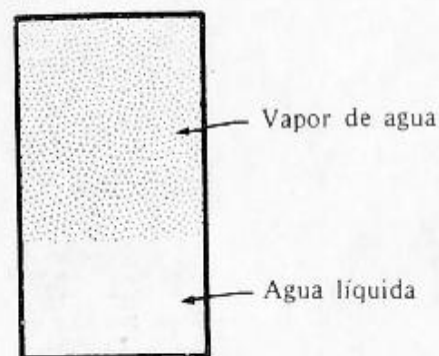


Fig. 1.38 El agua líquida y su forma gaseosa, el vapor de agua se muestran aquí coexistiendo en equilibrio a cierta temperatura especificada. La presión ejercida por el vapor tiene entonces un valor único que depende solamente de la temperatura.

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

Sistemas que no están en equilibrio

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

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

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

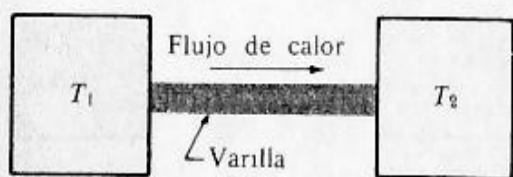


Fig. 1.39 Dos cuerpos a temperaturas diferentes unidos por una varilla que conduce el calor uno a otro.

Notas finales

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

Resumen de definiciones

Sistema aislado Un sistema que no interacciona con ningún otro.

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

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

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

Macroscópico Muy grande comparado con las dimensiones atómicas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Parámetro termométrico El único parámetro macroscópico variable de un termómetro.

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

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

Sugerencias para lecturas complementarias

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

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

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

Problemas

1.1 Fluctuaciones en un sistema de spines

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

1.2 Difusión de un líquido

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

1.3 Explicación microscópica del rozamiento

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

1.4 Tendencia al equilibrio térmico

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

$$1.6) \quad \frac{1}{2} N \frac{3}{2} kT = 8,07 \times 10$$

1.5 Variación de la presión de un gas con el volumen

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

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

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

1.6 Número de moléculas de gas incidentes sobre un área

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

1.7 Valoración de un escape

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

* 1.8 Tiempo medio entre choques moleculares

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

* 1.9 Equilibrio entre átomos de diferentes masas

Consideremos un choque entre dos átomos diferentes que tienen masas m_1 y m_2 . Designar las velocidades de estos átomos antes del choque por v_1 y v_2 , respectivamente. Es de interés investigar la energía transferida desde un átomo a otro como resultado del choque.

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

$$v_1 + v_1' = v_2 + v_2' \quad (i)$$

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

b) ↓ Utilizar la conservación de la cantidad de movimiento y (i) para eliminar v_2' , de modo que se encuentre una expresión explícita para v_1' en función de las velocidades iniciales v_1 y v_2 .

c) Demostrar que la variación de energía $\Delta \epsilon_1 \equiv \frac{1}{2} m_1 (v_1'^2 - v_1^2)$ del áto-

mo 1 como resultado del choque viene dada por

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

en donde hemos llamado $\epsilon_1 \equiv \frac{1}{2}m_1v_1^2$ y $\epsilon_2 \equiv \frac{1}{2}m_2v_2^2$ a las energías iniciales de los átomos.

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

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

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

1.10. Comparación de velocidades moleculares en una mezcla de gases

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

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

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

1.11. Presión de una mezcla gaseosa

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

1.12. Mezcla de dos gases

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

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

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

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

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

1.13 Efecto de una separación semipermeable ("ósmosis")

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

a) Describir el proceso que sucede a continuación.

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

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

1.14. Vibraciones térmicas de los átomos en un sólido

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

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

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

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

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

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

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

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