

## Cap. 3

# Descripción estadística de los sistemas de partículas

3.1	<i>Especificación del estado de un sistema</i>	107
3.2	<i>Conjunto estadístico</i>	114
3.3	<i>Postulados estadísticos</i>	117
3.4	<i>Cálculos de probabilidad</i>	123
3.5	<i>Número de estados accesibles a un sistema macroscópico</i>	126
3.6	<i>Ligaduras, equilibrio e irreversibilidad</i>	132
3.7	<i>Interacción entre sistemas</i>	137
	<i>Resumen de definiciones</i>	143
	<i>Relaciones importantes</i>	144
	<i>Sugerencias para lecturas suplementarias</i>	144
	<i>Problemas</i>	145

La versión anterior de los conceptos básicos de probabilidad nos ha preparado para transformar las consideraciones cualitativas del primer capítulo en una teoría cuantitativa sistemática de los sistemas compuestos por muchas partículas. Nuestro propósito consiste en combinar las consideraciones estadísticas con nuestro conocimiento de las leyes de la mecánica aplicables a las partículas que constituyen un sistema macroscópico. La teoría resultante se llama, por tanto, *mecánica estadística*. El razonamiento que conduce a esta teoría es muy simple, y emplea únicamente las ideas más primitivas de la mecánica y de las probabilidades. La belleza del tema radica precisamente en el hecho de que razonamientos de gran sencillez y aparente inocencia son capaces de producir resultados de impresionante generalidad y poder de predicción.

En realidad, los argumentos utilizados para estudiar un sistema macroscópico son completamente análogos a los empleados para discutir el familiar experimento de lanzar monedas al aire. Los ingredientes esenciales para un análisis de este experimento son los siguientes:

1) *Especificación del estado del sistema*

Debemos disponer de un método para especificar cualesquiera de los resultados posibles de un experimento en el que intervenga el sistema. Por ejemplo, el estado de las diversas monedas después de cada tirada puede describirse especificando cuál de las dos caras de la moneda está hacia arriba.

2) *Conjunto estadístico*

Tenemos muy poca información sobre la manera precisa en que se han lanzado las monedas para poder utilizar las leyes de la mecánica y hacer una predicción única sobre el resultado de un experimento determinado. Por ello debemos acudir a una descripción estadística del caso. En lugar de considerar la colección de monedas de interés, enfocamos nuestra atención sobre un conjunto compuesto por un número muy grande de colecciones de monedas semejantes sometido al mismo experimento. Podemos entonces preguntar cuál es la probabilidad de que se presente un resultado experimental cualquiera. Esta probabilidad puede medirse observando el conjunto y determinando la fracción de sistemas que presentan este resultado particular. Nuestro objetivo teórico consiste en la predicción de dicha probabilidad.

### 3) *Postulados estadísticos*

Para progresar teóricamente es necesario introducir algunos postulados. En el caso de monedas ordinarias de densidad uniforme, no existe nada intrínseco en las leyes de la mecánica que implique que una cara de una moneda deba aparecer hacia arriba con más frecuencia que la otra. De aquí que nos veamos obligados a introducir el *postulado* de que "a priori" (es decir, basados en nuestras ideas previas pero todavía no comprobadas por observaciones reales) una moneda tiene la misma probabilidad de caer con una u otra de las caras hacia arriba. Este postulado es eminentemente razonable y no contradice ciertamente a ninguna de las leyes de la mecánica. Sin embargo, la validez real del postulado puede aceptarse únicamente utilizándolo para hacer predicciones teóricas y comprobando que las mismas resultan confirmadas por las observaciones experimentales. En tanto se comprueban de modo consistente tales predicciones, así puede aceptarse con confianza la validez de este postulado.

### 4) *Cálculo de probabilidades*

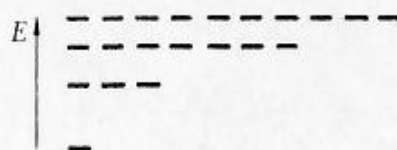
Una vez adoptado el postulado básico, podemos calcular la probabilidad de que se presente cualquier resultado particular en que intervenga la colección de monedas a considerar. Podemos calcular también diversos valores medios de interés. Así pues, podremos responder a todas las cuestiones que se hagan con cierto significado en una teoría estadística.

Al estudiar los sistemas compuestos por un gran número de partículas, nuestras consideraciones serán muy semejantes a las utilizadas al formular el problema precedente de una colección de monedas. Las cuatro secciones siguientes harán patente esta analogía.

## 3.1 *Especificación del estado de un sistema*

El estudio de las partículas atómicas ha demostrado que cualquier sistema formado por tales partículas puede describirse mediante las leyes de la mecánica cuántica. Estas leyes, cuya validez se apoya en un extraordinario número de pruebas experimentales, constituirán por ello la base conceptual de todo nuestro estudio.

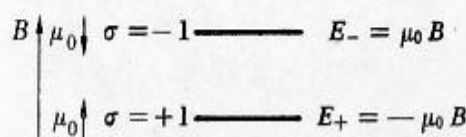
En una descripción cuántica las medidas más precisas posibles realizadas sobre un sistema nos demuestran que éste ha de estar en alguno de los *estados cuánticos* discretos característicos del sistema. El estado microscópico de un sistema puede describirse



**Fig. 3.1** Diagrama muy esquemático que ilustra los primeros niveles energéticos de un sistema. Cada línea designa un estado cuántico posible del sistema, mientras que la posición vertical de la línea indica la energía  $E$  del sistema en este estado. Obsérvese que existen muchos estados con la misma energía.

$r$	$\sigma$	$M$	$E$
1	+1	$\mu_0$	$-\mu_0 B$
2	-1	$-\mu_0$	$+\mu_0 B$

**Tabla 3.1** Estados cuánticos de un solo spin  $\frac{1}{2}$  con un momento magnético  $\mu_0$  y situado en un campo magnético  $B$ . Cada estado del sistema puede señalarse mediante un índice  $r$ , o también por el número cuántico  $\sigma$ . El momento magnético (en el sentido hacia arriba, que especifica  $B$ ) se designa por  $M$ ; la energía total del sistema, por  $E$ .



**Fig. 3.2** Diagrama que muestra los dos niveles energéticos de un spin  $\frac{1}{2}$  que tienen un momento magnético  $\mu_0$  y están situados en un campo magnético  $B$ . El estado en que el momento magnético señala "hacia arriba", de modo que es paralelo a  $B$ , se designa por  $\sigma = +1$  (o simplemente por  $+$ ); cuando señala "hacia abajo" se designa por  $\sigma = -1$  (o simplemente por  $-$ ).

así completamente especificando el estado cuántico particular en que se encuentra el sistema.

Cada estado cuántico de un sistema aislado está asociado a un valor definido de su energía y se denomina *nivel energético*<sup>1</sup>. Pueden existir varios estados cuánticos correspondientes a la misma energía del sistema. (Estos estados cuánticos se dice que están *degenerados*.) Cada sistema tiene un valor inferior posible de energía. Normalmente existe sólo un estado cuántico posible correspondiente a su energía inferior; se dice que este estado es el *fundamental* del sistema<sup>2</sup>. Además existen, como es natural, muchos estados posibles (en realidad, ordinariamente son infinitos) con energías mayores; éstos se denominan *estados excitados* del sistema.

Los comentarios anteriores son completamente generales y aplicables a cualquier sistema sin importar su complejidad. Aclararemos estas ideas mediante algunos ejemplos sencillos de gran interés práctico.

#### (i) Spin aislado

Consideremos una partícula aislada, supuesta fija, que tiene un spin  $\frac{1}{2}$  y un momento magnético de valor  $\mu_0$ . Como ya se estudió en la Sección 1.3, este momento señalará hacia arriba o hacia abajo (es decir, paralelo o antiparalelo) respecto a una dirección especificada cualquiera. El sistema compuesto por este spin aislado posee, por tanto, sólo dos estados cuánticos que indicaremos mediante el *número cuántico*  $\sigma$ . Podemos entonces designar el estado en que el momento magnético de la partícula señale hacia arriba por  $\sigma = +1$  y cuando señale hacia abajo por  $\sigma = -1$ .

Si la partícula está en presencia de un campo magnético  $B$ , este campo

especifica la dirección de interés físico en el problema. La energía  $E$  del sistema es, por tanto, menor cuando el momento magnético se alinea paralelo al campo que cuando lo hace antiparalelamente. El caso es análogo al de una barra imantada situada en un campo magnético extenso. Así pues, cuando el momento magnético señala hacia arriba (es decir, paralelo al campo  $B$ ), su energía magnética es simplemente  $-\mu_0 B$ . Inversamente, cuando el momento señala hacia abajo (es decir, antiparalelo al campo  $B$ ), su energía magnética es simplemente  $+\mu_0 B$ . Los dos estados cuánticos (o niveles energéticos) del sistema corresponden, pues, a energías diferentes.

<sup>1</sup> El átomo de hidrógeno será probablemente un ejemplo familiar de un sistema descrito en función de niveles energéticos discretos. Las transiciones del átomo entre los estados de energía diferentes originan las líneas espectrales nítidas, emitidas por el átomo. Una descripción en función de niveles energéticos es, como es natural, igualmente aplicable a cualquier átomo, molécula o sistema compuesto por muchos átomos.

<sup>2</sup> En algunos casos puede existir un número relativamente pequeño de estados cuánticos con el mismo nivel energético, el más inferior de todos. El estado fundamental del sistema se dice que está entonces *degenerado*.



(ii) Sistema ideal de  $N$  spines

Consideremos un sistema compuesto por  $N$  partículas, que se suponen fijas, las cuales tienen todas un spin  $\frac{1}{2}$  y un momento magnético  $\mu_0$ . El sistema está situado dentro de un campo magnético  $\mathbf{B}$ . Se supone que la interacción entre las partículas es casi despreciable<sup>3</sup>.

El momento magnético de cada partícula, puede señalar hacia arriba o hacia abajo respecto al campo  $\mathbf{B}$ . La orientación del momento  $i$  puede especificarse así por el valor de su número cuántico  $\sigma_i$ , de modo que  $\sigma_i = +1$  cuando este momento señale hacia arriba y  $\sigma_i = -1$  cuando señale hacia abajo. Puede especificarse entonces un estado particular del sistema completo estableciendo

la orientación de cada uno de los  $N$  momentos, es decir, especificando los valores que adquiere la serie de números cuánticos  $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ . Así se pueden enumerar y marcar mediante un cierto índice  $r$ , todos los estados posibles del sistema completo. Esto se ha hecho en la Tabla 3.2 para el caso especial en que  $N = 4$ . El momento magnético total del sistema es igual simplemente a la suma de los momentos magnéticos de los spines individuales. Como la interacción entre estos spines es casi despreciable, la energía total  $E$  del sistema es también igual a la suma de las energías de los spines individuales.

## (iii) Partículas en una caja unidimensional

Consideremos una sola partícula, de masa  $m$ , libre para moverse en una dimensión. Se supone que la partícula está confinada dentro de una caja de longitud  $L$ , de modo que la coordenada de posición  $x$  de la partícula debe estar comprendida en el intervalo  $0 \leq x \leq L$ . Dentro de la caja no actúa ninguna fuerza sobre la partícula.

En una descripción cuántica, la partícula tiene propiedades ondulatorias asociadas. La partícula confinada dentro de la caja y rebotando hacia adelante y atrás entre sus paredes está, pues, representada por una función de onda  $\psi$  en forma de una onda estacionaria cuya amplitud debe anularse en los límites de la caja (ya que la misma debe anularse en el exterior de ella)<sup>4</sup>.

La función de onda debe, por tanto, tener la forma

$$\psi(x) = A \sin Kx, \quad (1)$$

(en donde  $A$  y  $K$  son constantes) y debe satisfacer las condiciones límites

$$\psi(0) = 0 \quad \text{y} \quad \psi(L) = 0 \quad (2)$$

la expresión (1) satisface evidentemente la condición  $\psi(0) = 0$ . Con objeto de que satisfaga también la condición  $\psi(L) = 0$ , la constante  $K$  debe valer

$$KL = \pi n$$

o bien

$$K = \frac{\pi}{L} n \quad (3)$$

en donde  $n$  puede adquirir cualquiera de los valores enteros<sup>5</sup>.

$r$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$M$	$E$
1	+	+	+	+	$4\mu_0$	$-4\mu_0 B$
2	+	+	+	-	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
3	+	+	-	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
4	+	-	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
5	-	+	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
6	+	+	-	-	0	0
7	+	-	+	-	0	0
8	+	-	-	+	0	0
9	-	+	+	-	0	0
10	-	+	-	+	0	0
11	-	-	+	+	0	0
12	+	-	-	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
13	-	+	-	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
14	-	-	+	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
15	-	-	-	+	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
16	-	-	-	-	$-4\mu_0$	$4\mu_0 B$

**Tabla 3.2** Estados cuánticos de un sistema ideal de 4 spines  $\frac{1}{2}$  con momento magnético  $\mu_0$  y situados en un campo magnético  $\mathbf{B}$ . Cada estado cuántico del sistema completo se marca con el índice  $r$  o, lo que es equivalente, por la serie de 4 números  $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4\}$ . Para mayor brevedad, el símbolo  $+$  indica  $\sigma = +1$  y el símbolo  $-$  indica  $\sigma = -1$ . Al momento magnético total (a lo largo del sentido "hacia arriba" especificado por  $\mathbf{B}$ ) se le llama  $M$ ; la energía total del sistema se designa por  $E$ .

<sup>3</sup> Esta hipótesis implica que se puede despreciar virtualmente el campo magnético producido en la posición de cualquier partícula por los momentos magnéticos de las demás.

<sup>4</sup> La interpretación física de la función de onda es que  $|\psi(x)|^2 dx$  representa la probabilidad de que la partícula se encuentre en el intervalo comprendido entre  $x$  y  $x + dx$ .

<sup>5</sup> El valor  $n = 0$  no tiene sentido, puesto que conduce a  $\psi = 0$ , es decir, a la inexistencia de la función de onda (o de la partícula) dentro de la caja. Los valores enteros negativos de  $n$  originan las mismas funciones de onda, puesto que un cambio de signo de  $n$ , y por tanto de  $K$ , produce simplemente un cambio

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (4)$$

La constante  $K$  en (1) es el número de ondas asociado con la partícula; está relacionado con la longitud de onda  $\lambda$  (denominada *longitud de onda de De Broglie* asociada con la partícula) por la relación

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5)$$

de aquí que (3) sea equivalente a

$$L = n \frac{\lambda}{2}$$

y representa simplemente la condición familiar de que se obtienen ondas estacionarias cuando la longitud de la caja es igual a un múltiplo entero de medias longitudes de onda.

La cantidad de movimiento  $p$  de la partícula está relacionada con  $K$  (o  $\lambda$ ) por la famosa relación de De Broglie

$$p = \hbar K = \frac{h}{\lambda} \quad (6)$$

en donde  $\hbar \equiv h/2\pi$  y  $h$  es la constante de Planck. La energía  $E$  de la partícula es simplemente su energía cinética, puesto que no existe energía potencial debida a fuerzas externas. De aquí que  $E$  puede expresarse en función de la velocidad  $v$  o de la cantidad de movimiento de la partícula  $p = mv$  en la forma:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (7)$$

los valores posibles (3) de  $K$  originan entonces las energías correspondientes

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi n}{L} \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2} n^2 \quad (8)$$

De modo equivalente, podríamos haber discutido el problema completo desde un punto de vista más matemático, partiendo de la ecuación fundamental de Schrödinger para la función de onda  $\psi$ . Para una partícula libre en una dimensión esta ecuación es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi$$

La forma funcional (1) satisface a esta ecuación con tal que la energía  $E$  esté relacionada con  $K$  mediante (7). La condición (2) de que la función de onda debe anularse en los límites de la caja conduce de nuevo a (3) y de aquí la expresión (8) para la energía.

Los estados cuánticos posibles de la partícula en la caja pueden especificarse, por tanto, por los valores posibles (4) del número cuántico  $n$ . Las energías discretas correspondientes a estos estados (es decir, los niveles energéticos correspondientes de la partícula) vienen dados entonces por (8).

La relación (8) muestra que la separación en energía entre los estados cuánticos sucesivos de la partícula es muy pequeña si la longitud  $L$  de la caja es de tamaño macroscópico. La energía inferior posible de la partícula, es decir, la energía de su estado fundamental corresponde al estado  $n = 1$ . Obsérvese que esta energía del estado fundamental no se anula<sup>6</sup>.

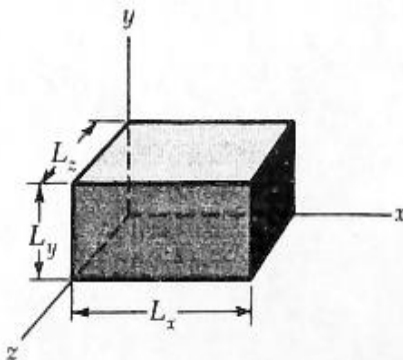


Fig. 3.3 Caja en forma de paralelepípedo rectangular de aristas  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ .

de signo de  $\psi$  en (1) y no se obtiene ninguna variación en la probabilidad  $|\psi|^2 dx$ . De aquí que los valores enteros positivos de  $n$  dan origen a todas las posibles funciones de onda de la forma (1). Físicamente esto significa que únicamente tiene interés el módulo  $\hbar K$  de la cantidad de movimiento de la partícula, puesto que tiene la misma probabilidad de tener un sentido u otro como resultado de reflexiones sucesivas de la partícula en las paredes.

<sup>6</sup> Esta conclusión es consistente con el principio de incertidumbre de Heisenberg ( $\Delta x \Delta p > \hbar$ ) de acuerdo con el cual una partícula confinada dentro de una dimensión lineal de longitud  $L$  (tal que  $\Delta x \sim L$ ) debe llevar asociada una cantidad de movimiento mínimo  $p$  del orden de  $p \sim \hbar/L$ . De aquí que la energía más baja posible de la partícula en la caja sea una energía cinética del orden de  $p^2/2m = \hbar^2/2mL^2$ .

## (iv) Partícula en una caja de tres dimensiones

La generalización del problema anterior al caso de una partícula libre para moverse en tres dimensiones es inmediata. Supongamos que la partícula esté confinada dentro de una caja en forma de paralelepípedo rectangular de aristas  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ . Las coordenadas de posición  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de la partícula puede suponerse entonces que están dentro de los intervalos respectivos.

$$0 \leq x \leq L_x \quad 0 \leq y \leq L_y \quad 0 \leq z \leq L_z$$

La partícula tiene una masa  $m$  y no está sometida a ninguna fuerza dentro de la caja.

La función de onda de la partícula representa ahora una onda estacionaria en tres dimensiones. Así pues, es de la forma

$$\psi = A(\sin K_x x)(\sin K_y y)(\sin K_z z) \quad (9)$$

en donde pueden considerarse las tres constantes  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$  como las tres componentes de un vector  $\mathbf{K}$ , el *vector de ondas* de la partícula. De acuerdo con la relación de De Broglie la cantidad de movimiento de la partícula viene dada entonces por

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K} \quad (10)$$

de modo que la relación entre el valor de  $p$  y el de  $K$  (o de longitud de onda  $\lambda$ ) es la misma que en (6). La energía de la partícula viene dada entonces por

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \end{aligned} \quad (11)$$

De modo equivalente, puede comprobarse inmediatamente que  $\psi$  en (9)

es ciertamente una solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula libre en tres dimensiones,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi$$

con tal que  $E$  esté relacionada con  $\mathbf{K}$  por (11).

El hecho de que  $\psi$  deba anularse en los límites de la caja impone las condiciones de que

$\psi = 0$  en los planos

$$\left. \begin{aligned} x=0 & & y=0 & & z=0 \\ x=L_x & & y=L_y & & z=L_z \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

la expresión (9) se anula automáticamente cuando  $x=0$ ,  $y=0$  o  $z=0$ . Para que se anule cuando  $x=L_x$ ,  $y=L_y$  o  $z=L_z$ , las constantes  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$  deben satisfacer las condiciones respectivas,

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z \quad (13)$$

en donde cada uno de los números  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  pueden tomar cualquier valor entero positivo,

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (14)$$

Un estado cuántico particular cualquiera de la partícula puede designarse entonces por los valores adquiridos por la serie de números cuánticos  $\{n_x, n_y, n_z\}$ . Su energía correspondiente es, según (12) y (13), igual a

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (15)$$

(v) Gas ideal de  $N$  partículas en una caja

Consideremos un sistema compuesto de  $N$  partículas, de masa  $m$ , confinado dentro de la caja del ejemplo anterior. Se supone que la interacción entre las partículas es casi des-

preciable, de modo que éstas constituyen un gas ideal. La energía total  $E$  del gas es entonces igual, precisamente a la suma de las energías de las partículas individuales,

es decir  $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N$  (16)

en donde  $\epsilon_i$  designa la energía de la partícula  $i$ . Puede especificarse el estado de cada partícula, como se indicó en el ejemplo anterior, mediante los valores de sus 3 números cuánticos  $n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}$ ; su energía  $\epsilon_i$  viene dada entonces por una expresión análoga a (15). Cada estado cuántico

posible del gas *completo* puede especificarse por tanto, mediante los valores que adquieren los  $3N$  números cuánticos

$$\{n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \dots; n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}\}$$

Su energía correspondiente viene dada por (16), en donde cada término de la suma tiene la forma (15).

Los ejemplos anteriores son típicos de una descripción cuántica y sirven para ilustrar los comentarios generales hechos al principio de esta sección. Podemos resumir nuestras notas como sigue: Cada estado cuántico posible de un sistema puede especificarse por una colección de  $f$  números cuánticos. Este número  $f$ , denominado número de *grados de libertad* del sistema, es igual al número de coordenadas independientes (incluyendo las de spin) necesario para describir el sistema<sup>7</sup>. Cualquier estado cuántico del sistema puede especificarse por los valores particulares que adquieren todos sus números cuánticos. Para mayor sencillez puede marcarse cada uno de dichos estados con un índice  $r$  de modo que los estados cuánticos posibles puedan relacionarse y numerarse en un orden conveniente  $r = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Nuestra pregunta sobre la descripción cuántica más detallada se responde entonces así.

El estado microscópico de un sistema puede describirse especificando el estado cuántico particular  $r$  en el que se encuentra el sistema.

Una descripción totalmente precisa de un sistema aislado de partículas deberá tener en cuenta *todas* las interacciones entre sus partículas y determinar los estados cuánticos rigurosamente exactos del sistema. Si el sistema está en cualquiera de estos estados exactos, debería entonces permanecer indefinidamente en él. Pero en la práctica ningún sistema está jamás tan completamente aislado que no interaccione en absoluto con su medio ambiente; además, no será posible, ni siquiera útil, conseguir una precisión tan grande que se tengan rigurosamente en cuenta todas las interacciones entre las partículas.

<sup>7</sup> Por ejemplo, en el caso de  $N$  partículas sin spin, el número de grados de libertad  $f = 3N$ .



Así pues, los estados cuánticos realmente utilizados para describir un sistema son siempre en la práctica sus estados cuánticos aproximados, que se determinan teniendo en cuenta todas las propiedades dinámicas importantes de sus partículas mientras que se desprecian las interacciones residuales pequeñas. Un sistema que está inicialmente en uno de sus estados cuánticos *aproximados* no permanece en él indefinidamente. En el transcurso del tiempo, bajo la influencia de las pequeñas interacciones residuales, tendrán lugar transiciones a sus otros estados cuánticos (excepto aquellos a los que no puede pasar sin violar restricciones impuestas por las leyes de la mecánica).

El átomo de hidrógeno, proporciona un ejemplo familiar a los comentarios precedentes. Los estados cuánticos utilizados normalmente para describir este átomo son los que quedan determinados al tener en cuenta únicamente la atracción de Coulomb entre el núcleo y el electrón. La interacción residual con el campo electromagnético que le rodea es causa entonces de transiciones entre estos estados. El resultado es la emisión o absorción de radiación electromagnética, dando lugar a las líneas espectrales observadas.

Un sistema de spines ideal aislado o un gas ideal aislado nos proporcionan ejemplos más apropiados. Si las partículas de los sistemas no ejerciesen ninguna interacción entre sí, los estados cuánticos calculados en los ejemplos (2) o (5) de esta sección serían exactos y, por tanto, no habría transacciones entre ellos. Pero esta situación no corresponde a la realidad. Ciertamente, hemos tenido cuidado de resaltar que, aun cuando el sistema de spines o el gas sean ideales, la interacción entre sus partículas constituyentes ha de considerarse como *casi* completamente despreciable y no como totalmente despreciable. Así pues, existen pequeñas interacciones en un sistema de spines debido a que cada momento magnético produce un pequeño campo magnético en las posiciones de los momentos vecinos. Análogamente existen pequeñas interacciones en el gas porque las fuerzas que una partícula ejerce sobre otra entran en juego cuando ambas se aproximan suficientemente (y "chocan" por tanto entre sí). Si se tienen en cuenta estas interacciones, los estados cuánticos calculados en los ejemplos (2) y (5) resultan ser estados aproximados. El efecto de las interacciones consiste entonces en producir transiciones ocasionales entre estos estados (cuya presencia es tanto menos frecuente cuanto menor es el valor de las interacciones). Consideremos, por ejemplo, el sistema compuesto de 4 spines cuyos estados cuánticos están relacionados en la

Tabla 3.2. Supóngase que este sistema está originalmente en el estado  $\{+ - + +\}$ . Como resultado de las pequeñas interacciones entre los spines, existe una probabilidad no nula de que el sistema se encuentre en un determinado tiempo posterior en cualquier otro estado como el  $\{+ + - +\}$ , al cual puede pasar sin violar las condiciones de conservación de la energía.

Nuestro estudio sobre la especificación del estado de un sistema se ha dado en función de ideas cuánticas puesto que los átomos y moléculas que componen cualquier sistema están descritos como sabemos, por las leyes de la mecánica cuántica. En condiciones apropiadas puede ser conveniente a veces describir un sistema mediante la aproximación de la mecánica clásica. La utilidad y validez de esta aproximación se considerará en el Capítulo 6.

### 3.2 *Conjunto estadístico*

Un conocimiento preciso del estado microscópico particular en que se encuentra en cualquier instante un sistema de partículas nos permitirá, en principio, emplear las leyes de la mecánica para calcular con el mayor detalle posible todas las propiedades del sistema en cualquier tiempo arbitrario. Ordinariamente, sin embargo, no disponemos de este conocimiento microscópico preciso sobre el sistema macroscópico ni estamos interesados en una descripción tan excesivamente detallada. De aquí que nos veamos obligados a estudiar el sistema en función de conceptos de probabilidad. En lugar de considerar el sistema macroscópico aislado de interés, enfocamos entonces nuestra atención sobre un conjunto compuesto por un gran número de sistemas de esta clase, todos los cuales satisfacen las mismas condiciones que sabemos son satisfechas por el sistema en consideración. Respecto a este conjunto podemos entonces hacer diversas consideraciones de probabilidad sobre el sistema.

Una descripción macroscópica completa de un sistema de muchas partículas define el estado llamado *macroscópico* o *macroestado* del sistema. Como una descripción de este tipo se basa enteramente en la especificación de cantidades que pueden obtenerse fácilmente sólo mediante mediciones macroscópicas, proporciona una información muy limitada sobre las partículas del sistema. Esta información es típicamente la siguiente:

#### 1) *Información sobre los parámetros externos del sistema*

Existen ciertos parámetros del sistema que son medibles macroscópicamente y que influyen en el movimiento de las partículas

del sistema. Estos parámetros se denominan *parámetros externos* del mismo. Por ejemplo, podemos saber que el sistema está situado dentro de un campo magnético externo  $\mathbf{B}$  o de un campo eléctrico  $\mathbf{E}$ . Como la presencia de estos campos influye en el movimiento de las partículas del sistema,  $\mathbf{B}$  o  $\mathbf{E}$  son parámetros externos del mismo. Análogamente, supóngase que un gas está contenido dentro de una caja de dimensiones  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ . Entonces cada molécula del gas debe moverse de modo que quede confinada dentro de la caja. Las dimensiones  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  son, por consiguiente, parámetros externos del gas.

Como los parámetros externos influyen en las ecuaciones del movimiento de las partículas del sistema, deben influir también sobre los niveles energéticos de estas partículas. Así pues, la energía de cada estado cuántico de un sistema es normalmente una función de sus parámetros externos. Por ejemplo, en el caso de un sistema de spines, la Tabla 3.1 muestra explícitamente que las energías de los estados cuánticos dependen del valor del campo magnético externo  $B$ . Análogamente, en el caso de una partícula en una caja, la expresión (15) muestra explícitamente que cualquier estado cuántico especificado por los números cuánticos  $\{n_x, n_y \text{ y } n_z\}$  tiene una energía que depende de las dimensiones  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  de la caja.

El conocimiento de todos los parámetros externos de un sistema sirve así para determinar las energías reales de sus estados cuánticos.

## 2) Información sobre la preparación inicial del sistema

En vista de las leyes de conservación de la mecánica, la preparación inicial de un sistema implica ciertas restricciones generales sobre el subsiguiente movimiento de las partículas en el sistema. Por ejemplo, supongamos que estamos tratando con un sistema que está aislado de modo que no interaccione con ningún otro. Entonces las leyes de la mecánica exigen que la energía total de este sistema (es decir, la energía cinética y potencial de todas las partículas del mismo) permanezca constante. El sistema, cuando se prepara inicialmente para la observación debe tener alguna energía total que se determina hasta cierta precisión finita, es decir, debe conocerse que esta energía está dentro de un pequeño intervalo entre  $E$  y  $E + \delta E$ . Entonces la conservación de la energía implica que la energía total del sistema debe estar *siempre* entre  $E$  y  $E + \delta E$ . A causa de esta restricción, el sistema puede encontrarse única-

mente en aquellos de sus estados cuánticos que tienen una energía comprendida dentro de este intervalo <sup>8</sup>.

Llamaremos *estados accesibles* de un sistema a aquellos de sus estados cuánticos en que puede encontrarse el sistema sin violar ninguna condición impuesta por la información disponible sobre el mismo. Un conjunto estadístico seleccionado de acuerdo con la información disponible sobre el mismo debe comprender, por tanto, sistemas que están todos en sus estados accesibles. Como se señaló anteriormente, la especificación del macroestado de un sistema compuesto por muchísimas partículas proporciona sólo una información muy limitada sobre el sistema. Si se sabe que el sistema está en un *macroestado* dado, el número de estados cuánticos accesibles al sistema es, pues, ordinariamente muy grande (puesto que el número de partículas del sistema es muy grande). Por ejemplo, si sabemos que un sistema aislado posee una energía comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$ , son accesibles al sistema todos los estados cuánticos que tienen energías en este intervalo.

Conceptualmente es más sencillo estudiar el caso de un sistema que está *aislado* en el sentido de que no interacciona con ningún otro sistema para intercambiar energía <sup>9</sup>. Supóngase que el macroestado de este sistema aislado está especificado estableciendo los valores de sus parámetros externos y el intervalo reducido particular en que está comprendida su energía. Esta información determina, entonces, respectivamente las energías de los diversos estados cuánticos del sistema y el subconjunto de aquellos estados cuánticos que son realmente accesibles al sistema.

El contenido esencial de las observaciones anteriores puede ilustrarse más sencillamente por algunos sistemas con muy pocas partículas.

<sup>8</sup> En algunos casos puede ser aconsejable tener en cuenta otras restricciones, como las impuestas por la conservación de la cantidad de movimiento total. Aunque esto puede hacerse, no tiene normalmente interés por la siguiente razón: En la mayoría de los experimentos de laboratorio, puede imaginarse que el sistema en investigación está encerrado en un recipiente sujeto al suelo del laboratorio y por ello a la gran masa de la tierra. Cualquier choque de las partículas del sistema contra el recipiente da como resultado una variación casi despreciable de la velocidad de la tierra, de modo que puede absorber cualquier cantidad de movimiento del sistema en tanto adquiere una energía despreciable. (El caso es semejante al de una bola que rebota en la tierra.) En estas circunstancias, no existe restricción sobre la cantidad de movimiento posible del sistema, aunque su energía permanezca constante. Así pues, el sistema puede considerarse aislado respecto a la transferencia de energía, mientras que no está aislado respecto a la transferencia de cantidad de movimiento.

<sup>9</sup> Cualquier sistema que *no* está aislado puede considerarse como una parte de un sistema mayor que *está* aislado.



**Ejemplo (i)**

Consideremos un sistema de cuatro espines  $\frac{1}{2}$  (con un momento  $\mu_0$ ), situado dentro de un campo magnético aplicado **B**. Los estados cuánticos posibles y las energías asociadas de este sistema están relacionados en la Tabla 3.2. Supóngase que este sistema está aislado y que sabemos

que tiene una energía total igual a  $-2\mu_0 B$ . El sistema puede encontrarse entonces en cualquiera de los cuatro estados siguientes que le son accesibles.

$$\begin{array}{cc} \{+++-\} & \{++-+\} \\ \{+-++\} & \{-+++\} \end{array}$$

**Ejemplo (ii)**

Consideremos un sistema  $A^*$  compuesto de dos subsistemas  $A$  y  $A'$  que pueden interactuar en pequeña cantidad e intercambiar, por tanto, energía entre ellos. El sistema  $A$  se compone de tres espines  $\frac{1}{2}$ , cada uno de los cuales tiene un momento magnético  $\mu_0$ . El sistema  $A'$  se compone de dos espines  $\frac{1}{2}$  con un momento magnético  $2\mu_0$  cada uno de ellos. El sistema  $A^*$  está situado en un campo magnético aplicado **B**. Designaremos por  $M$  al momento magnético total de  $A$  en la dirección de **B**, y por  $M'$  al momento magnético total de  $A'$  en esta dirección. Se supone que la interacción entre espines es casi despreciable. La energía total  $E^*$  del sistema completo  $A^*$  viene dada entonces por

$$E^* = -(M + M')B$$

El sistema  $A^*$  se compone de 5 espines y por tanto tiene un total de  $2^5 = 32$  estados cuánticos posibles. Cada uno de ellos puede caracterizarse por cinco números cuánticos: los tres números  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  que especifican las orientaciones de los tres momentos magnéticos de  $A$  y los dos números cuánticos  $\sigma_1', \sigma_2'$  que especifican las orientaciones de los dos momentos magnéticos de  $A'$ . Supóngase que el sistema aislado  $A^*$  tiene una energía total  $E^*$  igual a  $-3\mu_0 B$ . Entonces  $A^*$  debe hallarse en cualquiera de sus cinco estados accesibles, relacionados en la Tabla 3.3, que son compatibles con esta energía total.

$r$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1'$	$\sigma_2'$	$M$	$M'$
1	+	+	+	+	-	$3\mu_0$	0
2	+	+	+	-	+	$3\mu_0$	0
3	+	-	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
4	-	+	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
5	-	-	+	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$

**Tabla 3.3** Enumeración sistemática de todos los estados, marcados con un cierto índice  $r$ , que son accesibles al sistema  $A^*$  cuando su energía total dentro del campo magnético **B** es igual a  $-3\mu_0 B$ . El sistema  $A^*$  se compone de un subsistema  $A$  con tres espines  $\frac{1}{2}$  de momento magnético  $\mu_0$  y de un subsistema  $A'$  con dos espines  $\frac{1}{2}$  de momento magnético  $2\mu_0$ .

El objetivo de dar una descripción estadística de un sistema macroscópico puede formularse ahora con mucha precisión. En un conjunto estadístico de estos sistemas, se sabe que cada uno de ellos ha de estar en uno de sus estados accesibles. En particular, los diversos parámetros macroscópicos del sistema (por ej., su momento magnético total o la presión que ejerce) tienen valores que dependen del estado cuántico particular del sistema. Conociendo la probabilidad de hallar el sistema en cualquiera de sus estados accesibles, estaremos en condiciones de responder a las siguientes preguntas de interés físico: ¿Cuál es la probabilidad de que un parámetro cualquiera del sistema adquiera un valor especificado? ¿Cuál es el valor medio de dicho parámetro? ¿Cuál es su desviación standard?

**3.3 Postulados estadísticos**

Con objeto de realizar predicciones teóricas referentes a las diversas probabilidades y valores medios, debemos introducir algunos

postulados estadísticos. Consideremos, por consiguiente, el caso sencillo de un sistema aislado (con parámetros externos determinados) del que se sabe que su energía está dentro de un pequeño intervalo especificado entre  $E$  y  $E + \delta E$ . Como ya se ha mencionado, este sistema puede encontrarse en uno cualquiera de sus muchos estados accesibles. Enfocando nuestra atención sobre un conjunto estadístico de dichos sistemas, ¿qué podremos decir acerca de la *probabilidad* de encontrar el sistema en uno cualquiera de estos estados accesibles?

Para dilucidar esta cuestión, explotaremos algunos argumentos físicos sencillos análogos a los empleados en las Secciones 1.1 y 1.2. Considerábamos allí el ejemplo de un gas ideal y hablábamos sobre la distribución de moléculas en una caja entre sus posibles posiciones en el espacio. De modo semejante, nuestros razonamientos generales más abstractos se referirán ahora a la distribución de sistemas en un conjunto entre sus estados accesibles. Nuestro estudio nos llevará entonces fácilmente a la formulación de postulados generales adecuados como base de una teoría estadística.

Examinemos primero el caso simple en que el sistema considerado tiene en cierto instante igual probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. En otras palabras, consideremos el caso en que los sistemas en el conjunto estadístico están en ciertos instantes uniformemente distribuidos entre todos sus estados accesibles. ¿Qué sucede entonces al transcurrir el tiempo? Un sistema en un estado dado no permanecerá allí indefinidamente, como es natural; como señalábamos al final de la Sección 3.1, verificará transiciones continuamente entre los diversos estados que le son accesibles. La situación es, pues, dinámica. Pero no existe nada intrínseco en las leyes de la mecánica que dé preferencia a uno cualquiera de los estados accesibles en comparación con los otros. Así pues, contemplando el conjunto de sistemas mientras transcurre el tiempo, no es de esperar que el número de sistemas en un subconjunto particular de los estados accesibles disminuya mientras que el número correspondiente a otro subconjunto aumenta<sup>10</sup>. Ciertamente, las leyes de la mecánica pueden aplicarse a un conjunto de sistemas aislados para demostrar explícitamente

<sup>10</sup> Este razonamiento es simplemente una versión más general del utilizado en la Sección 1.1, en donde considerábamos un gas ideal. Cuando las moléculas del gas están inicialmente distribuidas de modo uniforme por toda la caja, no es de esperar que se concentren por sí mismas preferentemente en una parte de la caja al pasar el tiempo, puesto que no hay nada en las leyes de la mecánica que den preferencia a una parte de la caja comparada con otra.

que si los sistemas están inicialmente distribuidos de modo uniforme entre todos sus estados accesibles, entonces permanecerán uniformemente distribuidos entre ellos siempre<sup>11</sup>. Dicha distribución uniforme permanece, por tanto, invariable en el tiempo.

### Ejemplo

Para dar una ilustración sencilla volvamos al ejemplo (1) de la Sección 3.2. Tratábamos allí de un sistema aislado de cuatro spines que tenían una energía total de  $-2\mu_0 B$ . Supongamos que este sistema en un instante determinado tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus cuatro estados accesibles

$$\begin{array}{ll} \{+++-\} & \{++-+\} \\ \{+-++\} & \{-+++ \} \end{array}$$

De acuerdo con nuestros razonamien-

tos anteriores, no existe nada intrínseco en las leyes de la mecánica que dé preferencia a uno de estos estados sobre los demás. Por tanto, no será de esperar que el sistema en un tiempo posterior tenga mayor probabilidad de encontrarse en un estado particular, como el  $\{+++-\}$ , que en otro cualquiera de ellos. La situación observada no cambia, por tanto, en el tiempo. De aquí, que el sistema continúe teniendo igual probabilidad de encontrarse en cada uno de sus cuatro estados accesibles.

El razonamiento anterior conduce así a la siguiente conclusión sobre un conjunto de sistemas aislados: Si los sistemas de dicho conjunto están uniformemente distribuidos entre sus estados accesibles, el conjunto es independiente del tiempo. En términos de probabilidades este enunciado puede expresarse como sigue: Si un sistema aislado tiene igual probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles, entonces la probabilidad de hallar el sistema en cada uno de sus estados es independiente del tiempo.

Un sistema aislado se dice que está en *equilibrio*, por definición, si la probabilidad de hallarle en cada uno de sus estados accesibles es independiente del tiempo. En este caso el valor medio de cada parámetro macroscópico medible del sistema es, naturalmente, independiente también del tiempo<sup>12</sup>. En función de esta definición de equilibrio, la conclusión del párrafo anterior puede resumirse en el siguiente enunciado

<sup>11</sup> Este resultado es una consecuencia del "teorema de Liouville". La demostración de este teorema que requiere un conocimiento de mecánica analítica superior al nivel de este texto, puede encontrarse en R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, caps. 3 y 9 (Oxford University Press, Oxford, 1938).

<sup>12</sup> Ciertamente, para indagar experimentalmente que un sistema está en equilibrio, se comprueba que los valores medios de *todos* sus parámetros macroscópicos observables son independientes del tiempo. Se presupone entonces que la probabilidad de hallar el sistema en cualquier estado es independiente del tiempo, de tal modo que el sistema está en equilibrio.

Si un sistema aislado se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles, está en equilibrio.	(17)
--	------

Examinemos ahora el caso general en que se sabe que el sistema aislado en consideración está en un instante inicial en un determinado subconjunto de los estados realmente accesibles a él. Un conjunto estadístico de dichos sistemas en ese instante debería contener, por tanto, muchos sistemas en dicho subconjunto de estados accesibles y ningún sistema en absoluto en los restantes estados accesibles. ¿Qué sucede ahora cuando pasa el tiempo? Como mencionamos anteriormente, no hay nada intrínseco en las leyes de la mecánica que tienda a favorecer alguno de los estados accesibles sobre los demás. Por su definición, los estados accesibles son también de tal tipo que las leyes de la mecánica no imponen ninguna restricción que impida al sistema encontrarse en cualquiera de ellos. Es, por tanto, extremadamente improbable que un sistema del conjunto permanezca indefinidamente en el subconjunto de estados en que se encontraba inicialmente y evite los demás que le son igualmente accesibles<sup>13</sup>. Verdaderamente, en virtud de pequeñas interacciones entre sus partículas constituyentes, el sistema realizará en el transcurso del tiempo continuamente transiciones entre todos sus estados accesibles. Como resultado, cada sistema en el conjunto pasará finalmente a través de todos los estados en que es posible que pueda encontrarse. El efecto neto de estas transiciones continuas es análogo al que resulta del repetido barajar de un mazo de cartas. Si se baraja suficientemente, las cartas resultarán tan mezcladas que cada una de ellas tendrá la misma probabilidad de ocupar cualquier posición en el mazo independientemente de cómo se ordenó éste inicialmente. Análogamente, en el caso del conjunto de sistemas, se espera que los sistemas quedarán finalmente distribuidos de modo uniforme (es decir, aleatoriamente) entre todos sus estados accesibles<sup>14</sup>. Una vez alcanzada esta situa-

<sup>13</sup> El estudio presente, en función de los estados cuánticos y de las transiciones entre ellos es de nuevo una generalización simplemente de los razonamientos aplicados en la Sección 1.2 al caso de un gas ideal. Cuando todas las moléculas del gas están en la mitad izquierda de la caja, la situación resultante es muy improbable y las moléculas se distribuyen rápidamente por toda la caja.

<sup>14</sup> Con algunas hipótesis inherentes a la descripción estadística, este resultado puede deducirse de las leyes de la mecánica como consecuencia del llamado "teorema H". Una prueba sencilla de este teorema y referencias adicionales pueden encontrarse en F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Apéndice A.12 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965, traducido al castellano y publicado por la Editorial Del Castillo, 1968).



ción, la distribución permanece uniforme de acuerdo con (17). Esta situación final corresponde, pues, a una situación de equilibrio independiente del tiempo.

La conclusión del razonamiento anterior puede resumirse como sigue:

Si un sistema aislado no se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles, *no* está en equilibrio. Tiende entonces a variar con el tiempo hasta que alcance finalmente aquella situación de equilibrio en que se encuentre con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles.

(18)

Obsérvese que esta conclusión es semejante al enunciado (1.7) del Capítulo 1. Simplemente formula con términos más generales y precisos la tendencia de un sistema aislado a acercarse a su situación más aleatoria.

#### Ejemplo

Los comentarios anteriores pueden ilustrarse una vez más con nuestro ejemplo procedente del sistema aislado de cuatro spines. Supóngase que se ha preparado este sistema de modo tal que inicialmente está en el estado  $\{+++-\}$ . La energía total del sistema es entonces  $-2\mu_0 B$  y permanece constante en este valor. Existen, sin embargo, otros tres estados

$\{+-++\}$ ,  $\{-+++ \}$

que también tienen esta energía y son, por tanto, igualmente accesibles al sistema. Ciertamente, como resultado de pequeñas interacciones entre los momentos magnéticos, se presen-

tan procesos en que un momento salta del sentido "hacia arriba" al sentido "hacia abajo" mientras que otro momento hace lo inverso (permaneciendo naturalmente invariable la energía total). Como resultado de cualquiera de estos procesos el sistema pasa de un estado accesible inicial a otro estado accesible. Después de muchas transiciones repetidas de esta clase, el sistema se encontrará, finalmente, con igual probabilidad en cualquiera de sus cuatro estados accesibles

$\{+++-\}$	$\{+-++\}$
$\{-+++ \}$	$\{----\}$

Adoptaremos los enunciados (17) y (18) como postulados fundamentales de nuestra teoría estadística. Ambos pueden deducirse realmente de las leyes de la mecánica, el (17) rigurosamente y el (18) con ayuda de ciertas hipótesis. El enunciado (18) es de importancia especial puesto que conduce en particular a la afirmación siguiente:

Si un sistema está en equilibrio, se encuentra con igual probabilidad en cualquiera de sus estados accesibles.

(19)

Este enunciado es el recíproco de (17) y su validez se sigue inmediatamente de (18). Realmente, si la conclusión de (19) fuera falsa, (18) implicaría que la premisa de (19) resultaría violada.

La situación estadística de mayor simplicidad es evidentemente la que es independiente del tiempo, es decir, la que hace intervenir a un sistema aislado en equilibrio. En este caso, el enunciado (19) hace una afirmación que carece de ambigüedad sobre la probabilidad de hallar el sistema en cada uno de sus estados accesibles. El enunciado (19) es, por lo tanto, el postulado fundamental sobre el que podemos erigir la teoría entera de los sistemas macroscópicos en equilibrio. Este postulado fundamental de la mecánica estadística del equilibrio se denomina a veces *postulado de igualdad de probabilidades a priori*. Obsérvese que este postulado es extremadamente sencillo. Ciertamente, es completamente análogo al postulado sencillo (que asigna la misma probabilidad a la cara que a la cruz) utilizado al discutir el experimento del lanzamiento de una moneda. La validez última del postulado (19) puede establecerse únicamente, como es natural, comprobando sus predicciones con las observaciones experimentales. Puesto que una gran cantidad de cálculos basados en este postulado han producido resultados de muy buen acuerdo con la experiencia, puede aceptarse con gran confianza la validez de este postulado.

Los problemas teóricos resultan ser mucho más complejos cuando tratamos con un caso estadístico que varía con el tiempo, es decir, con un sistema que *no* está en equilibrio. En este caso, el único enunciado general que hemos hecho está comprendido en (18). Este postulado hace una afirmación sobre el *sentido* en que tiende a cambiar el sistema (es decir, este sentido es tal que el sistema tiende a la situación de equilibrio de distribución estadística uniforme entre todos sus estados accesibles). El postulado no proporciona información, sin embargo, sobre el tiempo real que se requiere para que el sistema alcance su condición de equilibrio final (*tiempo de relajación*). Este tiempo puede ser más corto que un microsegundo o más largo que un siglo, dependiendo de la naturaleza detallada de las interacciones entre las partículas del sistema y de la frecuencia resultante con que se producen realmente las transiciones entre los estados accesibles del sistema. Una descripción cuantitativa de una situación de no equilibrio puede así resultar muy difícil puesto que exige un análisis detallado de la manera en que cambia con el tiempo la probabilidad de hallar un sistema en cada uno de sus estados. Por otra parte, un problema

en que interviene un sistema en equilibrio exige simplemente usar el postulado sencillo (19) de probabilidades iguales a priori.

#### Notas relativas a la aplicabilidad de los razonamientos de equilibrio

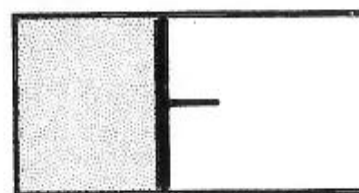
Es interesante señalar que el concepto idealizado de equilibrio es, en la práctica, relativo. Lo importante es comparar siempre el tiempo de relajación  $\tau_r$  (tiempo característico para que el sistema alcance el equilibrio cuando no está inicialmente en equilibrio) y el tiempo  $\tau_e$  de interés experimental en un estudio dado.

Imaginemos, por ejemplo, que cuando el pistón en la Fig. 3.4 se retira repentinamente hacia la derecha, se tarda alrededor de  $10^{-3}$  segundos antes que alcance el equilibrio y el gas esté todo él uniformemente distribuido en la totalidad del volumen de la caja. Así pues,  $\tau_r \sim 10^{-3}$  segundos. Supongamos ahora que, en lugar de realizar el experimento anterior, procederemos como indica la Fig. 3.5 moviendo el pistón hacia la derecha muy lentamente, de modo que se emplee un tiempo  $\tau_e = 100$  segundos en completar el movimiento. Estrictamente hablando, el gas no está en equilibrio durante este tiempo, puesto que el volumen está variando. Pero como  $\tau_e \gg \tau_r$ , las moléculas en cualquier instante habrán tenido tiempo suficiente para estar distribuidas de un modo esencialmente uniforme a través del volumen completo que tienen disponible en ese instante. La situación en el gas permanecería efectivamente invariable si imaginásemos que el pistón

está realmente detenido en cualquier instante. En la práctica, el gas puede considerarse, así, que está en equilibrio en todos los instantes.

Como ejemplo del límite opuesto en que  $\tau_e \ll \tau_r$ , consideremos un trozo de hierro que se está oxidando muy lentamente; en un tiempo  $\tau_e = 100$  años se habrá transformado completamente en óxido de hierro. Estrictamente hablando, esta situación tampoco es de equilibrio. Pero durante un tiempo  $\tau_e$  de interés experimental, digamos  $\tau_e = 2$  días, la situación resultará efectivamente invariable si imaginamos evitada la oxidación (por ejemplo, eliminando todo el gas oxígeno que le rodea). El hierro estaría entonces en equilibrio estricto. Así pues, en la práctica, el trozo de hierro puede estudiarse nuevamente por los razonamientos de equilibrio.

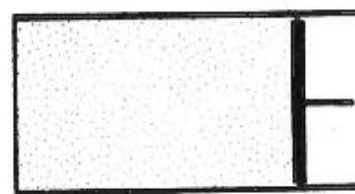
Es, pues, únicamente en el caso en que  $\tau_e \sim \tau_r$  (es decir, cuando el tiempo de interés experimental es comparable con el necesario para alcanzar el equilibrio) que tiene significado esencial la dependencia con el tiempo del sistema. El problema es entonces más difícil y no puede reducirse a un estudio de situaciones de equilibrio o próximas al equilibrio.



(a)



(b)

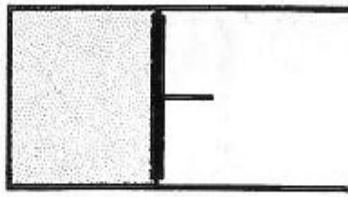


(c)

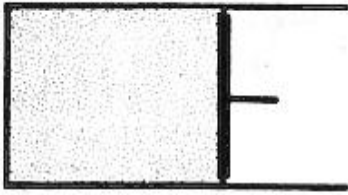
Fig. 3.4 Expansión súbita de un gas. (a) Situación inicial. (b) Situación inmediatamente después de haberse movido el pistón. (c) Posición final.

### 3.4 Cálculos de probabilidad

El postulado fundamental (19) de igualdad de probabilidades a priori permite el cálculo estadístico de todas las propiedades independientes del tiempo de cualquier sistema en equilibrio. En principio, tal cálculo es muy sencillo. Consideremos, pues, un sistema aislado en equilibrio y llamemos  $\Omega$  el número total de estados que le son accesibles. De acuerdo con nuestro postulado, la probabilidad de hallar el sistema en cada uno de sus estados accesibles es la misma para todos y, por tanto, igual a  $1/\Omega$ . (La probabilidad de



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.5 Expansión muy lenta (cuasi-estática) de un gas. (a) Situación inicial. (b) Situación intermedia. (c) Situación final.

hallar el sistema en un estado que no le es accesible es naturalmente nula.) Supóngase ahora que estamos interesados en cierto parámetro  $y$  del sistema;  $y$ , por ejemplo, puede ser el momento magnético del sistema o la presión ejercida por él. Cuando el sistema está en un estado particular cualquiera, el parámetro  $y$  adquiere en correspondencia un valor definido. Enumeremos los valores posibles que puede adquirir  $y$ <sup>15</sup> y designémoslos por  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Entre los  $\Omega$  estados accesibles al sistema, existirán entonces  $\Omega_i$  de ellos en los que el parámetro adquiere el valor particular  $y_i$ . La probabilidad  $P_i$  de que el parámetro adquiera el valor  $y_i$  es entonces simplemente la probabilidad de que el sistema se encuentre entre los  $\Omega_i$  estados caracterizados por este valor  $y_i$ . Así pues,  $P_i$  se obtiene sumando  $1/\Omega$  (probabilidad de hallar al sistema en uno cualquiera de sus estados accesibles) por cada uno de los  $\Omega_i$  estados en los que  $y$  adquiere el valor  $y_i$ ; es decir,  $P_i$  es simplemente  $\Omega_i$  veces mayor que la probabilidad de  $1/\Omega$  de hallar el sistema en cada uno de sus estados accesibles. De aquí que<sup>16</sup>

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad (20)$$

El valor medio del parámetro  $y$  está dado entonces, según su definición, por

$$\bar{y} \equiv \sum_{i=1}^n P_i y_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^n \Omega_i y_i \quad (21)$$

en donde la suma se extiende a todos los valores posibles de  $y$ . La dispersión de  $y$  puede calcularse de manera semejante. Todos los cálculos estadísticos son, pues, básicamente tan sencillos como los que intervienen en el estudio del juego de una serie de monedas.

<sup>15</sup> Si los valores posibles del parámetro son continuos en lugar de discretos, podemos proceder siempre como en la Sección 2.6 y subdividir el dominio de los valores posible de  $y$  en intervalos muy pequeños de valor fijo  $\delta y$ . Como estos intervalos pueden enumerarse y señalarse mediante un índice  $i$ , podemos entonces designar simplemente por  $y_i$  el valor del parámetro cuando está comprendido en el intervalo  $i$ . El problema se reduce, pues, al caso en que los valores posibles de  $y$  son discretos y se pueden contar.

<sup>16</sup> El resultado (20) es tan sencillo porque nuestro postulado fundamental afirma que el sistema tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. En un conjunto de  $\mathcal{N}$  sistemas, el número  $\mathcal{N}_i$  de ellos con  $y = y_i$  es, por tanto, simplemente proporcional al número  $\Omega_i$  de estados accesibles a un sistema con  $y = y_i$ . Así pues,  $P_i \equiv \mathcal{N}_i/\mathcal{N} = \Omega_i/\Omega$ .



**Ejemplo (i)**

Consideremos nuevamente el sistema de cuatro spines cuyos estados están relacionados en la Tabla 3.2 y supongamos que la energía de este sistema es  $-2\mu_0 B$ . Si el sistema está en equilibrio tiene la misma probabilidad de estar en uno cualquiera de los cuatro estados

$$\begin{array}{ll} \{+++-\} & \{++-+\} \\ \{+-++\} & \{-+++\} \end{array}$$

Enfoquemos nuestra atención a uno de estos spines, por ejemplo, al primero. ¿Cuál es la probabilidad  $P_+$  de que su momento magnético señale hacia arriba? Como señala hacia arriba en tres de los cuatro estados accesibles al sistema entero igualmente probables, esta probabilidad es simplemente

$$P_+ = \frac{3}{4}$$

¿Cuál es el momento magnético

medio de este spin en el sentido del campo aplicado  $\mathbf{B}$ ? Como este momento es  $\mu_0$  en tres de los estados accesibles y  $-\mu_0$  en uno de ellos, este valor medio es

$$\bar{M} = \frac{3\mu_0 + (-\mu_0)}{4} = \frac{1}{2}\mu_0$$

Obsérvese incidentalmente que un spin dado en este sistema no tiene la misma probabilidad de tener un momento que señale hacia arriba o hacia abajo; es decir, no se encuentra con la misma probabilidad en cada uno de sus dos estados posibles. Este resultado no contradice como es natural nuestro postulado estadístico fundamental, puesto que dicho spin no está aislado sino que forma parte de un sistema mayor en el que está libre para interactuar e intercambiar energía con los demás spines.

**Ejemplo (ii)**

Consideremos el sistema de spines discutido en la Tabla 3.3. La energía total de este sistema se sabe que es  $-3\mu_0 B$  y se supone que el sistema está en equilibrio. Este tiene entonces la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus cinco estados accesibles. Enfoquemos nuestra atención, por ejemplo, sobre el subsistema  $A$  compuesto por 3 spines y llamemos  $M$  a su momento magnético total en el sentido del campo  $\mathbf{B}$ . Se ve que  $M$  puede adquirir los dos

valores posibles  $3\mu_0$  ó  $-\mu_0$ . La probabilidad  $P(M)$  de que adquiera uno u otro puede leerse directamente en la tabla; así pues

$$\begin{aligned} P(3\mu_0) &= \frac{2}{5} \\ \text{y} \quad P(-\mu_0) &= \frac{3}{5} \end{aligned}$$

El valor medio de  $M$  viene dado entonces por

$$\bar{M} = \frac{(2)(3\mu_0) + (3)(-\mu_0)}{5} = \frac{3}{5}\mu_0$$

Los ejemplos anteriores son extremadamente sencillos puesto que tratan con sistemas compuestos de muy pocas partículas. Sin embargo, ilustran el procedimiento general empleado para calcular probabilidades y valores medios para cualquier sistema en equilibrio, sin importar su complejidad. La única diferencia consiste en que la enumeración de estados accesibles caracterizados por un valor particular de un parámetro puede resultar una empresa ardua en el caso de un sistema macroscópico compuesto de muchísimas partículas. El cálculo real puede ser así correspondientemente más complicado.

### 3.5 Número de estados accesibles a un sistema macroscópico

Las cuatro secciones anteriores contienen todos los conceptos básicos necesarios para una teoría estadística cuantitativa de los sistemas macroscópicos en equilibrio y para un estudio cualitativo de su tendencia al equilibrio. Emplearemos el resto de este capítulo en familiarizarnos con el significado de estos conceptos y en demostrar cómo proporcionan una descripción precisa de algunas de las nociones cualitativas introducidas en el Capítulo 1. Estos preliminares nos prepararán para elaborar estos conceptos sistemáticamente a través del resto del libro.

Como hemos visto, las propiedades de un sistema en equilibrio pueden calcularse contando el número de estados accesibles al sistema bajo diversas condiciones. Aunque este problema de recuento resulta difícil, puede normalmente soslayarse en la práctica. Como es normal en física, pueden realizarse progresos fácilmente si se pretende adquirir ideas en lugar de hacer cálculos ciegamente. En particular, lo que tiene importancia en el caso presente es apreciar algunas de las propiedades generales que posee el número de estados accesibles a cualquier sistema compuesto por muchísimas partículas. Como es suficientemente adecuado un conocimiento cualitativo de estas propiedades y algunas valoraciones aproximadas, nos bastarán para conseguir este resultado ciertos razonamientos poco rigurosos.

Consideremos un sistema macroscópico con parámetros externos dados de modo que estén determinados sus niveles energéticos. Llamaremos  $E$  a la energía total de este sistema. Para facilitar el recuento de estados, agruparemos a todos estos estados de acuerdo con su energía subdividiendo la escala de energías en pequeños intervalos iguales de magnitud fija  $\delta E$ . Se supone, pues, que  $\delta E$  es muy pequeño en una escala *macroscópica* (es decir, muy pequeño comparado con la energía total del sistema y pequeño comparado con la precisión de cualquier medida macroscópica de su energía). Por otra parte,  $\delta E$  se supone que es grande en una escala *microscópica* (es decir, mucho mayor que la energía de una sola partícula en el sistema y también mucho mayor, por tanto, que la separación en energía entre niveles energéticos adyacentes del sistema). Cualquier intervalo  $\delta E$  contiene, pues, muchísimos posibles estados cuánticos del sistema. Introduciremos la notación:

$$\Omega(E) \equiv \text{número de estados con energías comprendidas en el intervalo entre } E \text{ y } E + \delta E \quad (22)$$

El número de estados  $\Omega(E)$  depende de la magnitud  $\delta E$  escogida como el intervalo de subdivisión en un estudio determinado. Como  $\delta E$  es macroscópicamente muy pequeño,  $\Omega(E)$  debe ser simplemente proporcional a  $\delta E$ , es decir, podemos escribir<sup>17</sup>

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E \quad (23)$$

en donde  $\rho(E)$  es independiente del tamaño de  $\delta E$ . [La magnitud  $\rho(E)$  se denomina *densidad de estados*, porque es igual al número de estados por unidad de intervalo de energía a la energía dada  $E$ ]. Como el intervalo  $\delta E$  contiene muchísimos estados,  $\Omega(E)$  varía únicamente en una pequeña fracción de sí mismo cuando pasa de un intervalo de energía a otro adyacente. De aquí que  $\Omega(E)$  pueda considerarse como una función suavemente variable de la energía  $E$ . Estamos interesados específicamente en examinar la sensibilidad con que  $\Omega(E)$  depende de la energía  $E$  de un sistema macroscópico.

Obsérvese, incidentalmente, que es posible obtener  $\Omega(E)$  si se conoce la magnitud

$$\Phi(E) \equiv \text{número total de estados que tienen una energía menor que } E \quad (24)$$

El número  $\Omega(E)$  de estados que tienen una energía comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$  viene dada entonces simplemente por

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E. \quad (25)$$

Antes de estudiar las propiedades generales de  $\Omega(E)$  en el caso de un sistema macroscópico, será instructivo ilustrar cómo puede contarse el número de estados  $\Omega(E)$  en el caso de sistemas muy sencillos compuestos por una sola partícula.

#### Ejemplo (i) Partículas aisladas en una caja monodimensional

Consideremos una sola partícula de masa  $m$  libre para moverse en una dimensión en una caja de longitud  $L$ . Los niveles energéticos posibles de este sistema serán entonces, según (8),

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \quad (26)$$

en donde  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ . El coeficiente de  $n^2$  es muy pequeño si  $L$  tiene un tamaño macroscópico. El número cuántico  $n$  es, pues, muy grande

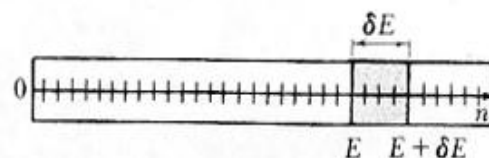


Fig. 3.6 Los puntos sobre la línea indican los valores posibles  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  del número cuántico, especificando el estado de una sola partícula en una dimensión. Los valores de  $n$  correspondientes a las energías comprendidas entre  $E$  y  $E + \delta E$  están indicados por las líneas verticales. La región de sombreado claro incluye todos los valores de  $n$  para los que la energía de la partícula es menor que  $E$ . La región más oscura incluye todos los valores de  $n$  para los que la energía está comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$ .

<sup>17</sup> El caso es aquí análogo al encontrado en la Sección 2.6 cuando estudiábamos las distribuciones de probabilidad continuas. El número de estados  $\Omega(E)$  debe anularse cuando  $\delta E$  tienda a cero y debe poder expresarse como una serie de Taylor en potencial de  $\delta E$ . Cuando  $\delta E$  es suficientemente pequeño, esta serie se reduce a (23), puesto que los términos en que aparecen potencias superiores de  $\delta E$  son entonces despreciables.

para las energías que suelen interesar<sup>18</sup>. Según (26), el valor  $n$  para una energía dada  $E$  es:

$$n = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2} \quad (27)$$

Como los sucesivos estados cuánticos corresponden a valores de  $n$  que difieren en una unidad, el número total  $\Phi(E)$  de estados cuánticos que tienen una energía menor que  $E$ , o un

número cuántico menor que  $n$ , es entonces simplemente igual a  $(n/1) = n$ . Así pues,

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2} \quad (28)$$

De acuerdo con esto, (25) da<sup>19</sup>

$$\Omega(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2} \delta E \quad (29)$$

### Ejemplo (ii) Partículas aisladas en una caja tridimensional

Consideremos una partícula aislada de masa  $m$  libre para moverse dentro de una caja tridimensional. Para mayor sencillez, supongamos que esta caja es cúbica de arista  $L$ . Los niveles energéticos posibles de este sistema están dados entonces por (15) con  $L_x = L_y = L_z = L$ ; así pues,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (30)$$

en donde  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ . En el "espacio numérico" definido por tres ejes perpendiculares marcados con  $n_x, n_y, n_z$ , los valores posibles de estos tres números cuánticos corresponden geoméricamente a los vértices de los cubos de arista unidad, como está indicado en la Figura 3.7. Como en el ejemplo anterior, estos números cuánticos son normalmente muy grandes para una molécula en una caja macroscópica. Según (30) se deduce que

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2 (2mE) \equiv R^2$$

Para un valor dado de  $E$ , los valores de  $n_x, n_y, n_z$  que satisfacen esta ecuación están sobre una esfera de radio  $R$  en la figura 3.7. En ella

$$R = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2}$$

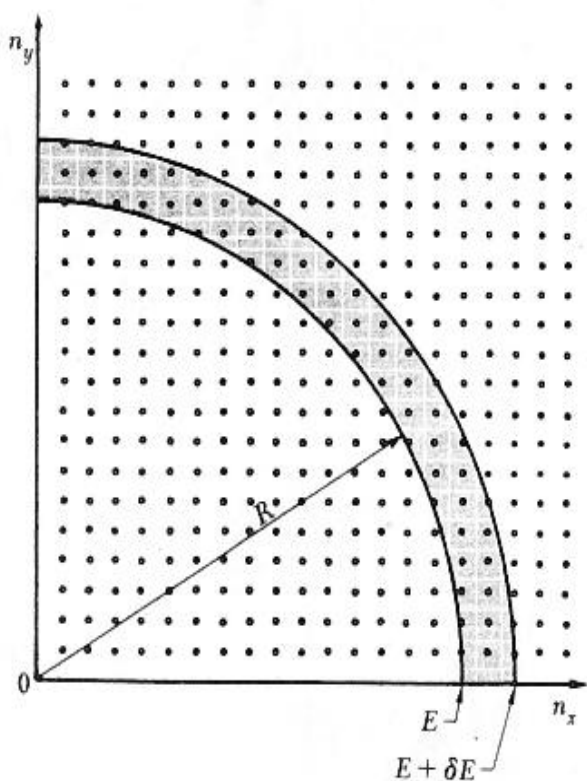
El número  $\Phi(E)$  de estados con energía menor que  $E$  es entonces igual al número de cubos unidad comprendidos dentro de esta esfera y con valores positivos de  $n_x, n_y$  y  $n_z$ ; es decir, es simplemente igual al volumen de un octante de la esfera de radio  $R$ . Así pues,

$$\Phi(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 (2mE)^{3/2} \quad (31)$$

Según (25) el número de estados con energía comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$  es entonces

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E \quad (32)$$

en donde  $V = L^3$  es el volumen de la caja



**Fig. 3.7** Los puntos indican esquemáticamente en dos dimensiones los valores posibles de  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots$  de los números cuánticos, especificando el estado de una sola partícula en tres dimensiones. (El eje  $n_z$  apunta hacia el lector). Los valores de  $n_x, n_y, n_z$  correspondientes a los valores de la energía comprendidos entre  $E$  y  $E + \delta E$  están comprendidos entre las superficies esféricas indicadas. La región sombreada clara incluye todos los valores de  $n$  para los que la energía de las partículas sea menor que  $E$ . La región más oscura incluye todos los valores de  $n$  para los que la energía está comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$ .

<sup>18</sup> Por ejemplo, si  $L = 1$  cm y  $m \sim 5 \times 10^{-23}$  g, masa de una molécula de nitrógeno dada en (1.29), este coeficiente vale aproximadamente  $10^{-23}$  erg. Pero la energía media de una molécula de esta clase a la temperatura ambiente es, según (1.28), del orden de  $10^{-14}$  erg. He aquí que (26) dé para  $n$  un valor típico del orden de  $10^9$ .

<sup>19</sup> Como  $n$  es muy grande, una variación de una unidad en  $n$  produce únicamente una variación relativa despreciable en  $n$  o en  $E$ . El hecho de que  $n$  o  $E$  puedan adquirir únicamente valores discretos es entonces de importancia despreciable, de modo que estas variables pueden considerarse como si fueran continuas. Al diferenciar, es simplemente necesario considerar que cualquier variación observada en  $n$  es siempre grande comparada con la unidad, de modo que  $dn \gg 1$ , pero muy pequeña en el sentido de que  $dn \ll n$ .



Hagamos ahora una estimación aproximada en el orden de magnitud para hallar la dependencia aproximada del número de estados  $\Omega(E)$ , o lo que es equivalente de  $\Phi(E)$ , con la energía  $E$  de un sistema macroscópico de partículas. Un sistema cualquiera de éstos puede describirse mediante una serie de  $f$  números cuánticos, en donde  $f$ , *número de grados de libertad* del sistema, es del orden del número de Avogadro. Asociada con cada número cuántico existe una cierta contribución  $\epsilon$  a la energía total del sistema  $E$ . Designaremos por  $\varphi(E)$  el número total de valores posibles de este número cuántico cuando su energía asociada es *menor* que  $\epsilon$ . El número  $\varphi$  es entonces la unidad (o del orden de la unidad) cuando  $\epsilon$  adquiere su menor valor posible  $\epsilon_0$  y debe aumentar apreciablemente cuando  $\epsilon$  aumenta (aunque puede tender a un valor constante en cierto caso excepcional)<sup>20</sup>. Normalmente es lógico que  $\varphi$  aumente con cierta aproximación proporcionalmente al intervalo de energías  $(\epsilon - \epsilon_0)$ . De aquí que podemos escribir la relación aproximada, según la cual normalmente,

$$\varphi(\epsilon) \propto (\epsilon - \epsilon_0)^\alpha \text{ en donde } \alpha \sim 1 \quad (33)$$

es decir, en donde  $\alpha$  es un número del orden de la unidad<sup>21</sup>.

Consideremos ahora el sistema completo con  $f$  grados de libertad. Su energía total  $E$  (suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas contenidas dentro del sistema) es la suma de la energías asociadas con todos sus grados de libertad. De aquí que el valor de la energía  $E$  (en exceso sobre un valor más bajo posible  $E_0$ ) deba ser aproximadamente  $f$  veces mayor que la energía media  $\epsilon$  por grado de libertad (en exceso sobre su valor más bajo posible  $\epsilon_0$ ). Así pues,

$$E - E_0 \sim f(\epsilon - \epsilon_0) \quad (34)$$

Correspondiendo a una energía total del sistema de  $E$  o menor, existen entonces aproximadamente  $\varphi(\epsilon)$  valores posibles que puede adquirir el primero de sus números cuánticos,  $\varphi(\epsilon)$  valores posibles que puede adquirir su segundo número cuántico... y  $\varphi(\epsilon)$  valores

<sup>20</sup> Este caso excepcional se presenta si un sistema tiene únicamente un número total *finito* de estados posibles, y, por lo tanto, un límite superior de su energía posible. (Esto sólo puede ocurrir si se ignora la energía cinética de las partículas de un sistema y se consideran únicamente sus spines. Por consiguiente, después de un primer aumento como una función de  $(\epsilon - \epsilon_0)$ , la magnitud  $\varphi$  debe en este caso quedar finalmente constante.

<sup>21</sup> Por ejemplo, en el caso del número cuántico que describe el movimiento de una sola partícula en una dimensión,  $\varphi \propto \epsilon^{1/2}$  en virtud de (28). (La energía más baja posible  $\epsilon_0$  es allí despreciable comparada con  $\epsilon$ , por tanto, es esencialmente nula.)

posibles que puede adquirir el número cuántico  $f$ . El número total de combinaciones posibles de estos números cuánticos, es decir, el número total  $\Phi(E)$  de estados con energía total menor que  $E$ , se obtiene entonces multiplicando {el número de valores posibles del primer número cuántico} por {el número de valores posibles del segundo número cuántico}, multiplicado luego por {el número de valores posibles del tercer número cuántico} y finalmente multiplicando por {el número de valores posibles del número cuántico  $f$ }. Así pues,

$$\Phi(E) \sim [\varphi(\epsilon)]^f \quad (35)$$

en donde  $\epsilon$  está relacionado con  $E$  por (34). El número  $\Omega(E)$  de estados con energía comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$  viene dado entonces por (25). Así pues,

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \sim f \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{dE} \delta E = \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \delta E \quad (36)$$

puesto que  $d\varphi/dE = f^{-1} (d\varphi/d\epsilon)$  según (34)

Las consideraciones aproximadas anteriores son suficientes para mostrar algunas notables conclusiones basadas en el hecho de que  $f$  es un número muy grande. Realmente, como estamos tratando con un sistema macroscópico,  $f$  es del orden del número de Avogadro, es decir,  $f \sim 10^{24}$ . Números de esta magnitud son tan fantásticamente grandes que sus propiedades particulares no es probable que resulten familiares a partir de la experiencia diaria.

Cuando la energía  $E$  del sistema aumenta, así aumenta la energía  $\epsilon$  por grado de libertad [véase Ec. (34)]. En correspondencia, el número de estados  $\varphi(\epsilon)$  por grado de libertad aumenta con relativa lentitud. Pero, como los exponentes en (35) y (36) son del orden de  $f$  y por ello extraordinariamente grandes, el número de estados  $\Phi(E)$  o  $\Omega(E)$ , del sistema con  $f$  grados de libertad aumenta a una velocidad fantástica. De aquí llegamos a la siguiente conclusión:

El número de estados  $\Omega(E)$  accesibles a cualquier sistema macroscópico es una función que aumenta con extrema rapidez en función de su energía  $E$ . (37)

Realmente, combinando (36) con (33) y (34) obtenemos para la dependencia de  $\Omega$  con  $E$  las relaciones aproximadas

$$\Omega(E) \propto (\epsilon - \epsilon_0)^{af-1} \propto \left( \frac{E - E_0}{f} \right)^{af-1}$$

Así pues, podemos afirmar que,

para cualquier sistema ordinario $\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$	aproximadamente <sup>22</sup>	(38)
---	-------------------------------	------

Aquí podemos despreciar 1 frente a  $f$  y hemos puesto simplemente  $\alpha = 1$ , puesto que se pretende únicamente que (38) indique de un modo aproximado la dependencia de  $\Omega$  con  $E$ . Importa poco en este caso que el exponente en (38) sea  $f$ ,  $\frac{1}{2}f$  o cualquier otro número del orden de  $f$ .

Podemos sacar también algunas consecuencias sobre la magnitud de  $\ln \Omega$ . Según (36) se deduce que

$$\ln \Omega(E) = (f - 1) \ln \varphi + \ln \left( \frac{d\varphi}{d\epsilon} \delta E \right) \quad (39)$$

Hagamos ahora la observación general de que si se trata de un número grande como  $f$ , su logaritmo es siempre aproximadamente del orden de la unidad, y, por tanto, totalmente despreciable comparado con el mismo número. Por ejemplo, si  $f = 10^{24}$ ,  $\ln f = 55$ ; así pues,  $\ln f \ll f$ . Consideremos entonces los términos en el segundo miembro de (39). El primero de ellos es del orden de  $f^{23}$ . La cantidad  $(d\varphi/d\epsilon) \delta E$  (en donde  $\delta E$  es cualquier intervalo de energía que sea grande comparado con el espaciado entre los niveles energéticos del sistema) representa el número de valores posibles de un número cuántico simple en el intervalo  $\delta E$  y depende del tamaño de  $\delta E$ . Pero independientemente del tamaño escogido para  $\delta E$ , hasta la estimación más moderada nos llevaría a predecir que esta cantidad  $(d\varphi/d\epsilon) \delta E$  debe estar comprendida entre 1 y  $10^{100}$ . Su logaritmo, sin embargo, estará entonces comprendido entre 0 y 230 y es por tanto completamente despreciable comparado con  $f$  que es del orden de  $10^{24}$ . De aquí que el segundo término del segundo miembro de (39) es totalmente despreciable

<sup>22</sup> La frase calificadora *para cualquier sistema ordinario* ha de entenderse de modo que excluye el caso excepcional (mencionado en nota 20 al pie de la página 129), en donde se ignora la energía cinética de las partículas de un sistema y donde sus spines tienen energía magnética suficientemente elevada. (Enfocar la atención sobre los spines solos puede ser una aproximación justificable si el movimiento de traslación de las partículas tiene poca influencia sobre la orientación de sus spines. Las orientaciones de spin y el movimiento de traslación de las partículas pueden estudiarse entonces separadamente.)

<sup>23</sup> Esto es siempre cierto a no ser que la energía  $E$  del sistema esté muy próximo a la energía de su estado fundamental  $E_0$  cuando  $\varphi \sim 1$  para todos los grados de libertad. Ciertamente, sabemos por nuestro comentario general al principio de la Sección 3.1 que, cuando un sistema se aproxima a la energía de su estado fundamental, el número de estados cuánticos que le son accesibles es del orden de la unidad, de modo que  $\Omega \sim 1$ .

comparado con el primero. Llegamos así a las siguientes conclusiones:

En el caso de un sistema macroscópico, el número de estados  $\Omega(E)$  que tienen una energía comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$  cumple con excelente aproximación que

$$\text{para } E \neq E_0, \quad \ln \Omega(E) \text{ es independiente de } \delta E; \quad (40)$$

$$\ln \Omega(E) \sim f \quad (41)$$

Expresándolo en palabras, (40) y (41) afirman que, en tanto la energía  $E$  no esté muy próxima al valor de su estado fundamental,  $\ln \Omega$  es independiente del valor del intervalo de subdivisión escogido  $\delta E$  y es del orden del número de grados de libertad del sistema.

### 3.6 Ligaduras, equilibrio e irreversibilidad

Resumamos ahora el punto de vista general que hemos desarrollado y que aplicaremos repetidamente para estudiar cualquier caso en que intervengan sistemas macroscópicos. El punto de partida para todas nuestras consideraciones es un sistema aislado<sup>24</sup>. Dicho sistema se sabe que satisface ciertas condiciones que pueden describirse a escala macroscópica especificando el valor de algún parámetro macroscópico  $y$  del sistema (o los valores de varios de estos parámetros). Estas condiciones actúan como ligaduras que restringen los estados en que puede encontrarse el sistema a aquellos compatibles con las mismas, es decir, lo que hemos llamado *estados accesibles* del sistema. El número  $\Omega$  de estos estados accesibles depende así de las ligaduras a las que se sabe que está sometido el sistema de modo que  $\Omega = \Omega(y)$  es cierta función del parámetro macroscópico especificado del sistema.

#### Ejemplo

Para fijar ideas sobre una ilustración específica, consideremos el sistema familiar indicado en la Figura 3.8a. Este sistema se compone de un gas ideal contenido dentro del volumen  $V_i$  que constituye la parte izquierda de una caja. Su parte derecha está vacía. En este caso, el tabique que divide la caja en dos par-

tes actúa como ligadura que restringe los estados accesibles del gas a aquellos en los que todas sus moléculas están situadas en la parte izquierda de la caja. De aquí que el número  $\Omega$  de estados accesibles del gas depende del volumen  $V_i$  de su parte izquierda, es decir,  $\Omega = \Omega(V_i)$ .

<sup>24</sup> Cualquier sistema que no esté aislado puede siempre considerarse como parte de un sistema mayor que *esté* aislado.



La descripción estadística del sistema comprende ciertas consideraciones sobre un *conjunto* de dichos sistemas, todos los cuales están sometidos a las mismas ligaduras. Si el sistema está en equilibrio, se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus  $\Omega$  estados accesibles y recíprocamente. Si el sistema no se encuentra con la misma probabilidad en cada uno de sus  $\Omega$  estados accesibles, entonces la situación estadística no es independiente del tiempo<sup>25</sup>. El sistema tiende entonces a variar hasta que finalmente alcanza la situación de equilibrio en la que se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus  $\Omega$  estados accesibles. Lo indicado anteriormente representa como es natural simplemente el contenido de nuestros postulados fundamentales (18) y (19).

Consideremos un sistema aislado inicialmente en equilibrio bajo condiciones en las que le son accesibles  $\Omega$  estados. El sistema se encuentra entonces con la misma probabilidad en cada uno de estos estados. Supongamos que se eliminan a continuación algunas de las ligaduras originales. (Por ejemplo, en el caso de la Fig. 3.8, supóngase que se retira el tabique). Como el sistema está entonces sometido a menos restricciones que antes, el número de estados accesibles después al sistema no puede ser ciertamente menor que antes; en realidad normalmente será mucho mayor. Designando por  $\Omega_f$  este número final de estados en presencia de pocas ligaduras podemos escribir, pues,

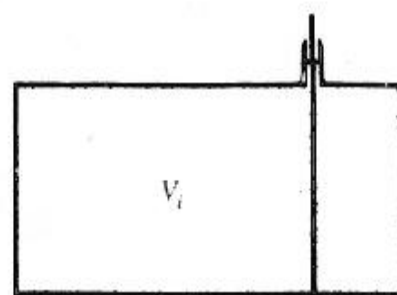
$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (42)$$

*Inmediatamente* después de haber suprimido las ligaduras originales, la probabilidad de hallar el sistema en cualquiera de sus estados será la misma que antes. Como el sistema tenía inicialmente la misma probabilidad de estar en cada uno de sus  $\Omega_i$  estados accesibles, se encontrará todavía, inmediatamente después de suprimir las ligaduras originales, en cada uno de estos  $\Omega_i$  estados con igual probabilidad. Pueden presentarse dos casos:

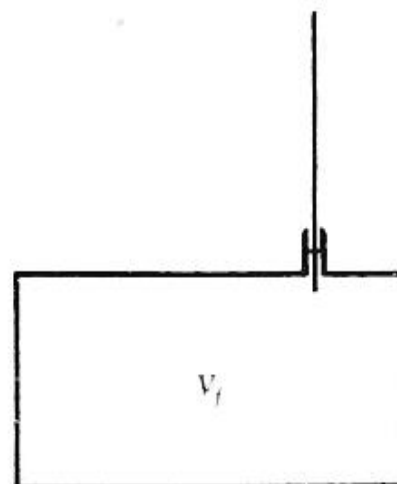
1) *Caso especial en que  $\Omega_f = \Omega_i$*

El sistema se encuentra entonces con igual probabilidad en cada uno de los  $\Omega_f = \Omega_i$  estados que le son accesibles *después* de la supresión de las ligaduras originales. La situación de equilibrio del sistema queda, pues, sin perturbar por la eliminación de las ligaduras.

<sup>25</sup> En otras palabras, en el conjunto de sistemas, la probabilidad de encontrar el sistema en un estado dado cambia con el tiempo, por lo menos para algunos de los estados.



(a)



(b)

**Fig. 3.8** Gas ideal confinado dentro de una caja. (a) Situación inicial en la que el gas está confinado por un tabique dentro del volumen  $V_i$  de la izquierda de la caja. (b) Situación final, mucho tiempo después de retirar el tabique, cuando el gas está confinado simplemente dentro del volumen completo  $V_f$  de la caja.

2) Caso normal en que  $\Omega_f > \Omega_i$ 

Inmediatamente después de la supresión de las ligaduras originales, el sistema tiene igual probabilidad de hallarse en cada uno de sus  $\Omega_i$  estados iniciales, pero tiene probabilidad cero de encontrarse en cualquiera de los  $(\Omega_f - \Omega_i)$  estados adicionales que le son también accesibles ahora. Esta distribución de probabilidad *no* uniforme no corresponde a una situación de equilibrio. El sistema tiende, por tanto, a cambiar con el tiempo hasta que finalmente alcance la situación de equilibrio en la que se halle con igual probabilidad en cada uno de los  $\Omega_f$  estados que le son ahora accesibles.

**Ejemplo**

Supóngase que se retira el tabique de la Fig. 3.8. Esto deja invariable la energía total del gas, pero elimina la ligadura inicial que impedía a las moléculas ocupar la parte derecha de la caja. En el caso especial en que el volumen total  $V_f$  de la misma sea tal que  $V_f = V_i$  (es decir, cuando el tabique coincide con la pared de la derecha de la caja) la supresión del tabique deja sin variación el volumen accesible al gas. Así pues, no sucede realmente nada y permanece sin perturbar el equilibrio del gas. En el caso general en que  $V_f > V_i$ , la supresión del tabique hace que el volumen accesible a cada molécula del gas ideal se vea incrementado en el factor  $V_f/V_i$ . Como el número de estados accesibles a cada molécula es, según (32), proporcional al volumen del espacio que le es accesible, el número de estados accesibles a *cada* molécula se ve así incrementado en el factor  $V_f/V_i$ . De aquí que el número de estados accesibles a *todas* las  $N$  moléculas del gas ideal resulte incrementado por el factor

$$\underbrace{\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \cdots \left(\frac{V_f}{V_i}\right)}_{N \text{ terminas}} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

El número final  $\Omega_f$  de estados accesibles al gas después de retirar el tabique está, pues, relacionado con el número inicial  $\Omega_i = \Omega(V_i)$  por

$$\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i \quad (43)$$

Incluso si  $V_f$  es escasamente mayor que  $V_i$ ,  $\Omega_f \gg \Omega_i$  si  $N$  es un número grande del orden del número de Avogadro. *Inmediatamente* después de suprimir el tabique, todas las moléculas están todavía en la parte izquierda de la caja. Pero esta situación no sigue siendo de equilibrio en ausencia del tabique. De aquí que varíe la situación con el tiempo hasta que se alcanza la situación final del equilibrio en la que se encuentra el gas con la misma probabilidad en cada uno de sus  $\Omega_f$  estados accesibles finales, es decir, en donde cada molécula tiene igual probabilidad de hallarse en cualquier parte dentro de la caja de volumen  $V_f$ .

Supóngase que se ha alcanzado la situación final de equilibrio. Si  $\Omega_f > \Omega_i$ , la distribución final de los sistemas en el conjunto es apreciablemente diferente de su distribución inicial. Obsérvese en particular que la situación inicial del conjunto de sistemas *no* puede restablecerse simplemente volviendo a imponer las ligaduras originales mientras se mantiene aislado el sistema (es decir,

mientras se evita que el sistema interaccione con cualquier otro con el que pueda intercambiar energía).

Naturalmente, si enfocamos nuestra atención sobre un *solo* sistema del conjunto, podría restaurarse su situación inicial si esperásemos durante un tiempo suficiente para que se presente la clase adecuada de fluctuación espontánea. Si esta fluctuación es tal que el sistema se encuentra en un instante particular de tiempo únicamente entre los  $\Omega_i$  estados que le eran originalmente accesibles, podríamos entonces reimponer la ligadura original y restaurar así el sistema en su situación inicial. Pero la probabilidad de que ocurra una fluctuación de éstas es normalmente muy pequeña. Ciertamente, si consideramos un conjunto de sistemas en equilibrio, después de haber suprimido la ligadura, la probabilidad  $P_i$  de encontrar en el conjunto un sistema que se halle únicamente entre  $\Omega_i$  de sus estados es

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \quad (44)$$

puesto que existen  $\Omega_f$  estados accesibles al sistema. La probabilidad de que aparezca, entre repetidas observaciones de un sistema *aislado*, una correspondiente a la fluctuación deseada, viene entonces dada también por (44). Pero en el caso normal en que  $\Omega_f \gg \Omega_i$  [de modo que el conjunto final de sistemas difiere muy sustancialmente del inicial], la ecuación (44) demuestra que las fluctuaciones espontáneas que permiten restaurar la situación inicial de un solo sistema se producen muy raramente.

Diremos que un proceso es *irreversible* si la situación inicial de un *conjunto* de sistemas *aislados* que han sufrido este proceso no puede restablecerse imponiendo simplemente una ligadura. De acuerdo con esta definición, el proceso en que un sistema aislado adquiere una nueva situación de equilibrio después de haberse suprimido una ligadura (cambiando así el número de estados que le son accesibles de  $\Omega_i$  a  $\Omega_f$ ) es irreversible si  $\Omega_f > \Omega_i$ . De modo equivalente, nuestra definición implica que un proceso es irreversible si un sistema aislado después de este proceso tiene una probabilidad menor que la unidad de encontrarse en su macroestado original; ciertamente, en el caso normal (en que  $\Omega_f \gg \Omega_i$ ) esta probabilidad es extraordinariamente despreciable. Nuestra presente definición de irreversibilidad es así simplemente una formulación más precisa de la dada en la Sección 1.2 en función de las fluctuaciones en el tiempo de un solo sistema aislado.

También podemos hacer ahora más cuantitativa la noción de azar o aleatoriedad introducida en el Capítulo 1. Como medida estadística del grado de aleatoriedad de un sistema podemos tomar el número de sus estados accesibles realmente ocupados en un conjunto de tales sistemas. El proceso de alcanzar una nueva situación de equilibrio después de eliminar una ligadura de un sistema aislado da como resultado, pues, un aumento de la aleatoriedad del sistema si  $\Omega_f > \Omega_i$ ; el proceso es en correspondencia irreversible.

### Ejemplo

Una vez que el gas de nuestro ejemplo anterior ha alcanzado su situación final de equilibrio, de modo que las moléculas están esencialmente distribuidas uniformemente a través de toda la caja, el simple acto de volver a colocar el tabique no restaura la situación original de un conjunto de cajas semejantes. Las moléculas situadas ahora en la parte derecha de la caja permanecerán todavía allí. El proceso que sobreviene cuando se retira el tabique es por tanto, irreversible.

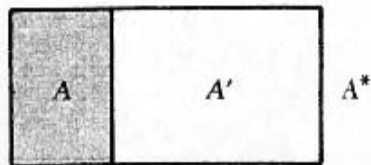
Para examinar las fluctuaciones posibles que pueden restablecer la situación original en una caja par-

ticular de gas del conjunto, examinemos la probabilidad  $P_i$  de que esta caja se encuentre con todas sus moléculas en su parte izquierda después de haberse alcanzado la situación final de equilibrio. En virtud de (43) y (44), esta probabilidad viene dada por

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^N \quad (45)$$

y, por consiguiente, es fantásticamente pequeña si  $V_f > V_i$  y si  $N$  es muy grande<sup>26</sup>. La eliminación del tabique ilustra así un proceso típico irreversible en que la aleatoriedad del gas ha aumentado.

El punto de vista general de esta sección puede aclararse mediante dos ejemplos adicionales que son prototipos para ilustrar la interacción entre los sistemas macroscópicos.



**Fig. 3.9** Dos sistemas A y A' con parámetros fijos y con libertad para intercambiar energía. El sistema combinado A\*, compuesto por A y A', está aislado.

### Ejemplo (i)

Consideremos un sistema aislado A\* que se compone de dos subsistemas A y A' con parámetros fijos externos. (Por ejemplo, A y A' pueden ser un pedazo de cobre y un bloque de hielo respectivamente.) Supóngase que A y A' están separados entre sí en el espacio de modo que no pueden intercambiar energía entre sí. El sistema A\* está sometido entonces a una ligadura que exige

que la energía  $E$  de A y la energía  $E'$  de A' deben permanecer constantes por separado. De acuerdo con ello, los estados accesibles al sistema total A\* son únicamente aquellos consistentes con las condiciones de que A tenga cierta energía constante especificada  $E_i$  y que A' tenga cierta energía constante especificada  $E'_i$ . Si existen  $\Omega^*$  de dichos estados accesibles a A\*, y si A\* está en

<sup>26</sup> Obsérvese que en el caso especial en que la caja está originalmente dividida por el tabique en dos mitades  $V_f = 2V_i$ , de modo que  $P_i = 2^{-N}$ . Este resultado es simplemente el (1.1) obtenido en el Capítulo 1 por los razonamientos primitivos.



equilibrio, entonces se encuentra que  $A^*$  posee igual probabilidad en cada uno de estos estados.

Imaginemos que los sistemas  $A$  y  $A'$  se colocan ahora en contacto de modo que quedan en libertad de intercambiar energía. Entonces se ha eliminado la ligadura anterior, puesto que las energías de  $A$  o  $A'$  no necesitan más ser constantes separadamente; únicamente la suma ( $E + E'$ ) de sus energías, es decir, la energía *total* del sistema combinado  $A^*$  debe permanecer constante. Como un resultado de suprimir la ligadura, el número de estados hechos accesibles a  $A^*$  normalmente resulta ser mucho mayor, por ejemplo, igual a  $\Omega_f^*$ . Por lo tanto, a menos que  $\Omega_f^* = \Omega_i^*$ , el sistema  $A^*$  no está en equilibrio inmediatamente después que se pongan en contacto  $A$  y  $A'$  entre sí. Las

energías de los sistemas  $A$  y  $A'$  cambiarán por tanto (pasando energía en la forma de calor de uno a otro) hasta que  $A^*$  adquiera su situación final de equilibrio en donde se encontrará con igual probabilidad en cada uno de los  $\Omega_f^*$  estados que le son ahora accesibles.

Supóngase que los sistemas  $A$  y  $A'$  se separan ahora de nuevo, de modo que no pueden intercambiar más energía. Aunque se ha restablecido la ligadura inicial, no se ha restaurado la situación inicial de  $A^*$  (a no ser que  $\Omega_f^* = \Omega_i^*$ ). En particular, las energías medias de  $A$  y  $A'$  en el conjunto son ahora diferentes de sus valores iniciales  $E_i$  y  $E'_i$ . El proceso precedente de transferencia de calor entre los sistemas es, pues, irreversible.

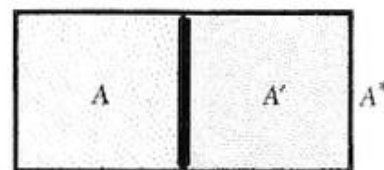
#### Ejemplo (ii)

Consideremos un sistema aislado  $A^*$  compuesto por dos gases  $A$  y  $A'$  separados por un pistón que está fijo en su posición. El pistón actúa entonces como una ligadura que obliga a que los estados accesibles a  $A^*$  sean únicamente aquellos consistentes con las condiciones de que las moléculas del gas  $A$  están dentro de cierto volumen fijo  $V_i$  y que las moléculas del gas  $A'$  estén dentro de cierto volumen fijo  $V'_i$ . Si existen  $\Omega_i^*$  estados accesibles a  $A^*$  y si  $A^*$  está en equilibrio, entonces se encuentra con igual probabilidad en cada uno de estos estados.

Imaginemos que el pistón está ahora suelto de modo que está libre para moverse. Entonces no es ya necesario que los volúmenes individuales de los gases  $A$  y  $A'$  sean constantes por separado. En consecuencia, el número de estados accesibles a  $A^*$  resulta ordinariamente mucho mayor, por ejemplo, igual

a  $\Omega_f^*$ . A menos que  $\Omega_f^* = \Omega_i^*$ , el sistema  $A^*$  no está en equilibrio después de soltar el pistón. Este tenderá a moverse y los volúmenes de  $A$  y  $A'$  cambiarán en correspondencia hasta que  $A^*$  alcance su situación final de equilibrio en donde se encuentra con igual probabilidad en cada uno de los  $\Omega_f^*$  estados que le son ahora accesibles. Como era de esperar (y como se demostrará explícitamente en el Capítulo 6) los volúmenes finales de los gases  $A$  y  $A'$  son entonces tales que sus presiones medias son iguales, garantizando así que el pistón está ciertamente en equilibrio mecánico cuando está en su posición final.

El proceso anterior es claramente irreversible de nuevo si  $\Omega_f^* > \Omega_i^*$ . Dejando aislada a  $A^*$  mientras sujetamos simplemente otra vez el pistón, de modo que no esté libre para moverse, no se restablecen los volúmenes iniciales de los gases.



**Fig. 3.10** Dos gases  $A$  y  $A'$  separados por un pistón móvil. El sistema combinado  $A^*$  compuesto por  $A$  y  $A'$  está aislado.

### 3.7. Interacción entre sistemas

Los dos ejemplos precedentes ilustran casos específicos en los que los sistemas macroscópicos interactúan entre sí. Como el

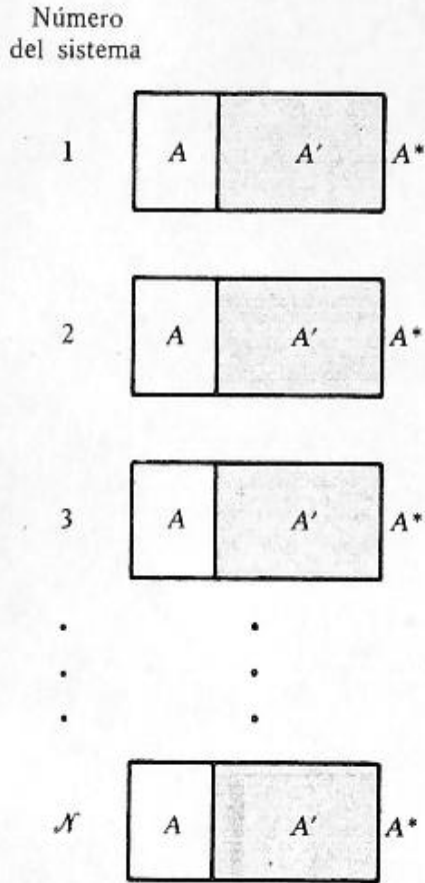


Fig. 3.11 Conjunto de sistemas  $A^*$ , compuesto cada uno por dos sistemas  $A$  y  $A'$  capaces de interactuar entre sí.

estudio de estas interacciones es de capital importancia<sup>27</sup>, terminaremos este capítulo examinando explícitamente las diversas maneras con que los sistemas macroscópicos pueden interactuar.

Consideremos dos sistemas macroscópicos  $A$  y  $A'$  que pueden interactuar y, por tanto, intercambiar energía entre sí. El sistema  $A^*$ , compuesto por  $A$  y  $A'$ , es entonces un sistema aislado cuya energía total debe permanecer constante. Para describir la interacción entre  $A$  y  $A'$  en términos estadísticos, consideremos un conjunto compuesto de un número muy grande de sistemas semejantes al  $A^*$ , formados cada uno de ellos por un par de sistemas  $A$  y  $A'$  en interacción. El proceso de interacción entre  $A$  y  $A'$  no da como resultado normalmente la misma transferencia de energía precisamente entre  $A$  y  $A'$  para cada par de sistemas en el conjunto. Podemos, sin embargo, discutir con fruto la probabilidad de que se obtenga una transferencia de energía de cualquier magnitud especificada a partir del proceso de interacción; o más simplemente, podemos preguntar cuál es la transferencia de energía *media* que resulta del proceso de interacción. En el conjunto de sistemas en consideración llamemos  $\bar{E}_i$  y  $\bar{E}'_i$  a las energías medias iniciales de  $A$  y  $A'$  antes de la interacción, respectivamente; y llamemos  $\bar{E}_f$  y  $\bar{E}'_f$  a las energías de  $A$  y  $A'$ , respectivamente, después de la interacción. Como la energía total del sistema aislado  $A^*$  formado por  $A$  y  $A'$  permanece constante, resulta

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i \quad (46)$$

es decir, la conservación de la energía implica simplemente que

$$\Delta \bar{E} + \Delta \bar{E}' = 0 \quad (47)$$

$$\text{en donde } \Delta \bar{E} \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i \quad \text{y} \quad \Delta \bar{E}' \equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i \quad (48)$$

designan los cambios de energía media de cada uno de los sistemas  $A$  y  $A'$ .

Podemos ahora refinar nuestro estudio de la Sección 1.5 examinando sistemáticamente los diversos modos en que pueden interactuar dos sistemas macroscópicos  $A$  y  $A'$ . Con este objeto, indaguemos qué les sucede a los parámetros externos de los sistemas durante el proceso de interacción<sup>28</sup>.

<sup>27</sup> Realmente, la disciplina completa *termodinámica*, como indica su nombre, trata del análisis macroscópico de las interacciones térmicas y mecánicas y de las consecuencias macroscópicas que pueden derivarse de ellas.

<sup>28</sup> Como se mencionó al principio de la Sección 3.2 un parámetro externo de un sistema es un parámetro macroscópico (como el campo magnético aplicado  $B$  o

### Interacción térmica

La interacción entre los sistemas es particularmente sencilla si todos sus parámetros externos se mantienen fijos de modo que sus niveles energéticos permanecen invariables. Llamaremos a dicho proceso *interacción térmica*. [El ejemplo (i) al final de la Sección precedente, proporciona una ilustración específica.] El incremento resultante (positivo o negativo) de la energía media de un sistema se denomina *calor absorbido* por el mismo y se designa convencionalmente por la letra  $Q$ . En correspondencia, la disminución (positiva o negativa) de la energía media de un sistema se denomina *calor cedido* por el sistema y viene dado por  $-Q$ . Así pues, podemos escribir

$$Q \equiv \Delta \bar{E} \quad \text{y} \quad Q' \equiv \Delta \bar{E}' \quad (49)$$

para el calor  $Q$  absorbido por el sistema  $A$  y el  $Q'$  absorbido por el sistema  $A'$ , respectivamente<sup>29</sup>. La conservación de energía (47) implica entonces que

$$Q + Q' = 0 \quad (50)$$

o bien

$$Q = -Q'$$

Esta última relación afirma simplemente que el calor absorbido por  $A$  debe ser igual al cedido por  $A'$ . De acuerdo con las definiciones ya introducidas en conexión con la ecuación (1.15), el sistema que absorbe una cantidad positiva de calor se dice que es el *más frío*, mientras que el sistema que absorbe una cantidad negativa de calor (o cede una cantidad positiva) se dice que es el sistema *más caliente*.

La nota característica de la interacción térmica, en donde todos los parámetros externos se mantienen fijos, es que los niveles energéticos de los sistemas permanecen sin variación, mientras que se transfiere de un sistema a otro energía a escala atómica. La energía media de uno de los sistemas aumenta entonces a ex-

el volumen  $V$ ) que influye en el movimiento de las partículas del sistema y, por tanto, también en los niveles energéticos del mismo. La energía  $E_r$  de cada estado cuántico  $r$  depende, pues, normalmente de todos los parámetros externos del sistema.

<sup>29</sup> Obsérvese que, puesto que nuestro estudio presente ha sido más cuidadoso en su empleo de conceptos estadísticos que el de la Sección 1.5, hemos ahora definido el calor en función del cambio de energía *media* de un sistema.

$$E_- = \mu_0 B \quad \text{-----} \quad P_- = 0,1$$

$$E_+ = -\mu_0 B \quad \text{-----} \quad P_+ = 0,9$$

$$\bar{E} = -0,8 \mu_0 B$$

(a)

$$E_- = \mu_0 B \quad \text{-----} \quad P_- = 0,4$$

$$E_+ = -\mu_0 B \quad \text{-----} \quad P_+ = 0,6$$

$$\bar{E} = -0,2 \mu_0 B$$

(b)

**Fig. 3.12** Efecto de la interacción térmica sobre un sistema muy simple  $A$  compuesto por un solo spin  $\frac{1}{2}$  con momento magnético  $\mu_0$  y situado en un campo magnético  $B$ . El diagrama muestra los dos posibles niveles energéticos de  $A$ . Estos dos estados cuánticos están marcados con  $+$  y  $-$ , y sus energías correspondientes se designan por  $E_+$  y  $E_-$ . La probabilidad de hallar a  $A$  en un estado dado se designa por  $P_+$  y  $P_-$ , respectivamente, y sus valores están indicados gráficamente por la longitud de la línea gris. Los niveles energéticos permanecen sin variar, puesto que el campo magnético aplicado (el único parámetro externo de este sistema) se supone que es fijo. La situación de equilibrio inicial (a) es aquella en que el spin está embebido dentro de cierto sólido. El sólido, con su spin incluido, se sumerge entonces en un líquido y se espera hasta que se alcance la situación final (b) de equilibrio. En este proceso el sistema de spines  $A$  absorbe calor del sistema  $A'$  compuesto por el sólido y el líquido. Si las probabilidades cambian como indica el diagrama, el calor  $Q$  absorbido por  $A$  es igual a  $Q = 0,6 \mu_0 B$ .



$$E_- = \mu_0 B \quad \text{-----} \quad P_- = 0,1$$

$$E_+ = -\mu_0 B \quad \text{-----} \quad P_+ = 0,9$$

$$\bar{E} = -0,8 \mu_0 B$$

(a)

$$E_- = \mu_0 B_1 \quad \text{-----} \quad P_- = 0,1$$

$$E_+ = -\mu_0 B_1 \quad \text{-----} \quad P_+ = 0,9$$

$$\bar{E} = -0,8 \mu_0 B_1$$

(b)

$$E_- = \mu_0 B_1 \quad \text{-----} \quad P_- = 0,3$$

$$E_+ = -\mu_0 B_1 \quad \text{-----} \quad P_+ = 0,7$$

$$\bar{E} = -0,4 \mu_0 B_1$$

(c)

Fig. 3.13 Efecto de la interacción adiabática sobre un sistema muy sencillo  $A$  compuesto por un solo spin  $\frac{1}{2}$  con un momento magnético  $\mu_0$  y situado en un campo magnético  $B$ . La situación inicial y la notación es la misma que la de la Fig. 3.12, pero el spin está ahora aislado adiabáticamente. Supóngase que se varía el campo magnético mediante un electroimán. La cantidad de trabajo realizado depende en general de cómo se realiza el proceso. El panel (b) muestra la situación de equilibrio final si el campo magnético se cambia de  $B$  a  $B_1$  muy lentamente; el trabajo  $W$  realizado sobre  $A$  es entonces  $W = -0,8 \mu_0 (B_1 - B)$ . El panel (c) muestra una situación final de equilibrio que puede resultar si el campo magnético varía de  $B$  a  $B_1$  de un modo arbitrario; el trabajo realizado en el caso particular que se muestra aquí es  $W = -0,4 \mu_0 B_1 + 0,8 \mu_0 B$ .

piensas del otro, *no* porque hayan cambiado las energías de sus posibles estados cuánticos, sino debido a que el sistema después de la interacción tiene mayor probabilidad de hallarse en aquellos de sus estados que tienen mayores energías.

### Aislamiento térmico (o aislamiento adiabático)

La interacción térmica entre dos sistemas puede evitarse si están adecuadamente separados. Se dice que dos sistemas están *térmicamente aislados* o *adiabáticamente aislados* entre sí si no pueden intercambiar energía en tanto sus parámetros externos permanezcan fijos<sup>30</sup>. Puede obtenerse un aislamiento térmico separando suficientemente uno del otro ambos sistemas, o pueden acercarse si se les separa mediante un tabique de bastante espesor hecho de un material idóneo (como el amianto o la fibra de vidrio). Este tabique se dice que es *térmicamente aislante* o *adiabático* si dos sistemas cualesquiera separados por él resultan estar térmicamente aislados entre sí, es decir, si estos dos sistemas cualesquiera, en equilibrio inicialmente, permanecen en equilibrio en tanto se mantengan fijos sus parámetros externos<sup>31</sup>. Un proceso que se verifique mientras un sistema está aislado térmicamente de todos los demás se denomina *proceso adiabático* de este sistema.

### Interacción adiabática

Cuando dos sistemas  $A$  y  $A'$  están térmicamente aislados entre sí, pueden todavía interaccionar e intercambiar así energía, con tal que al menos uno de sus parámetros externos cambie durante el proceso. Llamaremos *adiabática* a esta interacción. [El ejemplo (ii) al final de la Sección 3.6 proporciona una ilustración específica si el pistón se construye de un material aislante térmico.] El aumento (positivo o negativo) de la energía media de un sistema adiabáticamente aislado, se denomina *trabajo macroscópico realizado sobre el sistema*<sup>32</sup> y se designará por  $W$ . En correspondencia, la disminución (positiva o negativa) de la energía media de un

<sup>30</sup> La palabra *adiabático*, que significa que "el calor no puede pasar", viene de la palabra griega *adiabatikos* (*a*, no + *dia*, a través + *bainein*, ir). Utilizamos siempre esta palabra en este sentido, aunque a veces se utiliza además para designar otro concepto diferente.

<sup>31</sup> Si el tabique *no* es aislante térmico, se dice que es *térmicamente conductor*.

<sup>32</sup> El trabajo macroscópico, definido en función de una diferencia media de energías, es una magnitud estadística igual al valor medio del trabajo realizado sobre cada sistema del conjunto. En donde no sea probable el peligro de confusión, utilizaremos de aquí en adelante simplemente la palabra *trabajo* para designar el trabajo macroscópico definido.



sistema se denomina trabajo *macroscópico realizado por el sistema* y viene dado por  $-W$ . De aquí podemos escribir

$$W = \Delta E \quad \text{y} \quad W' = \Delta E' \quad (51)$$

para el trabajo realizado sobre el sistema  $A$  y el realizado sobre el sistema  $A'$ , respectivamente. Si el sistema total  $A + A'$  está aislado, la conservación de la energía implica entonces que

$$W + W' = 0 \quad (52)$$

o

$$W = -W'$$

Esta última relación afirma simplemente que el trabajo realizado sobre un sistema debe ser igual al realizado por el otro sistema.

Como en la interacción adiabática intervienen cambios en algunos de los parámetros externos de los sistemas, al menos uno de los niveles energéticos de los mismos han de variar en el proceso. La energía media de uno de estos sistemas interaccionantes varía así ordinariamente, tanto porque cambia la energía de cada uno de sus estados como porque cambia también la probabilidad de que se encuentre el sistema en cualquiera de sus estados<sup>33</sup>.

### Interacción general

En el caso más general, los sistemas que interaccionan ni están adiabáticamente aislados ni mantienen fijos sus parámetros externos. Es entonces útil escribir la variación de energía media total de un sistema en interacción, con el  $A$ , en la forma aditiva

$$\Delta E = W + Q \quad (53)$$

en donde  $W$  representa la variación de energía media de  $A$  debida a los cambios de los parámetros externos y  $Q$  el cambio de energía media que no está originado por cambios de parámetros externos. La descomposición (53) de  $\Delta E$  en el trabajo  $W$  realizado sobre el sistema y el calor  $Q$  absorbido por el mismo tiene significado cuando estas contribuciones pueden separarse experimentalmente. Suponemos así que el sistema  $A$  interacciona simultáneamente con un sistema  $A'_1$  que está separado de  $A$  por un tabique térmicamente aislado y con otro sistema  $A'_2$  cuyos parámetros externos se mantienen fijos. Entonces, el trabajo  $W$  en (53) debe

<sup>33</sup> Es interesante señalar un caso especial. Si un sistema está en un estado cuántico exacto cuya energía dependa de un parámetro externo, entonces el sistema permanecerá simplemente en este estado y cambiará su energía en correspondencia si el parámetro externo varía con *suficiente lentitud*.



**Fig. 3.14** Conde Rumford (de nombre Benjamin Thompson, 1753-1814). Nacido en Massachusetts y de carácter aventurero, tuvo simpatías por los realistas durante la Revolución americana y abandonó América para servir durante cierto tiempo como ministro de la Guerra al Elector de Baviera. Allí atrajo su atención la elevación de temperatura producida por el taladrado de cañones, observación que le sugirió en 1798 que el calor era simplemente una forma de movimiento de las partículas de un cuerpo. Aunque esta idea tenía gran valor, era demasiado cualitativa para tener mucho impacto sobre el pensamiento contemporáneo que concebía el calor como una sustancia ("flogisto") que se conservaba. (Según un retrato del Fogg Art Museum, pintado en 1783 por T. Gainsborough, reproducido por cortesía de la Universidad de Harvard.)

ser simplemente igual al trabajo realizado por (o a la disminución de energía media de) el sistema  $A_1$  que está adiabáticamente aislado; análogamente, el calor  $Q$  en (53) debe ser simplemente igual al calor cedido por (o a la disminución de energía media de) el sistema  $A'_2$  cuyos parámetros externos se mantienen fijos.

La relación general (53) se denomina, por razones históricas, *primer principio de la termodinámica*. Reconoce explícitamente que el trabajo y el calor son formas de energía que se transfieren de forma diferente. Como tanto el trabajo como el calor representan energías, deben medirse estas magnitudes, como es natural, en unidades de energía, es decir, típicamente en ergs o joules<sup>34</sup>.

### Interacción general infinitesimal

Un proceso de interacción es particularmente sencillo si es infinitesimal en el sentido de que se considera a un sistema que pasa de un macroestado inicial a otro final que difiere del anterior en un infinitésimo únicamente. La energía y los parámetros externos del sistema en el macroestado final difieren entonces muy ligeramente de sus valores en el macroestado inicial. En correspondencia, el aumento infinitesimal de energía media del sistema puede escribirse como el diferencial  $d\bar{E}$ . Además, utilizaremos el símbolo  $dW$  en lugar de  $W$ , para designar la cantidad infinitesimal de trabajo realizado sobre el sistema en el proceso; esta notación está convenientemente ideada para resaltar que el trabajo es infinitamente pequeño. Es importante señalar que  $dW$  *no* designa una diferencia entre trabajos. Ciertamente esta afirmación carecería de sentido. El trabajo realizado es una magnitud que se refiere al *proceso* mismo de interacción; *no se puede* hablar de trabajo en el sistema antes y después del proceso, o de la diferencia entre ellos. A  $dQ$  se le aplican conceptos semejantes que designan también simplemente la cantidad infinitesimal de calor absorbido en el proceso y *no* cualquier diferencia carente de sentido entre calores. Con esta notación, la relación (53) para un proceso infinitesimal puede escribirse en la forma

$$d\bar{E} = dW + dQ \quad (54)$$

<sup>34</sup> En la bibliografía antigua de física, y en gran parte de la actual de química, se encuentra medido el calor todavía en función de una vieja unidad, la *caloría*, introducida en el siglo dieciocho antes de que se reconociese que el calor es una forma de energía. La *caloría* se define ahora de modo que  $1 \text{ caloría} \equiv 4,184 \text{ joules}$  exactamente.

**Nota**

Un proceso infinitesimal puede estudiarse de un modo particularmente sencillo en términos estadísticos si se lleva a cabo cuasi-estáticamente, es decir, tan lentamente que el sistema permanece siempre muy próximo al equilibrio.  $P_r$  designa la probabilidad de que el sistema  $A$  esté en un estado  $r$  que tiene una energía  $E_r$ . La energía media de este sistema es entonces, por definición:

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r \quad (55)$$

en donde la suma se extiende a todos los estados  $r$  posibles del sistema. En un proceso infinitesimal las energías  $E_r$  cambian únicamente en cantidades pequeñas como resultado de variaciones en los parámetros externos; además, si el proceso se lleva a cabo muy lentamente, las probabilidades  $P_r$  cambian también como máximo en pequeñas cantidades. De aquí que la variación de energía media en el proceso pueda escribirse como una diferencial

$$d\bar{E} = \sum_r (P_r dE_r + E_r dP_r) \quad (56)$$

El calor absorbido corresponde al aumento de energía media resultante cuando se mantienen fijos los parámetros externos, es decir, cuando los niveles energéticos  $E_r$  se mantienen fijos de modo que  $dE_r = 0$ . Así pues, podemos escribir:

$$dQ = \sum_r E_r dP_r \quad (57)$$

Por tanto, el trabajo realizado sobre el sistema viene dado por

$$dW = d\bar{E} - dQ = \sum_r P_r dE_r \quad (58)$$

Este trabajo infinitesimal, representa simplemente la variación de energía media que resulta del desplazamiento de los niveles energéticos que se producen por el cambio infinitesimal de los parámetros externos, mientras las probabilidades  $P_r$  conservan sus valores iniciales apropiados a la situación de equilibrio.



**Fig. 3.15** Julius Robert Mayer (1814-1878). Físico alemán, Mayer sugirió en 1842 la equivalencia y conservación de todas las formas de energía, incluyendo el calor. Aunque hizo algunas valoraciones cuantitativas, sus escritos eran demasiado filosóficos para ser convincentes y su trabajo permaneció olvidado casi veinte años. (Según G. Holton y D. Roller, "Foundations of Modern Physical Science", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Cambridge, Mass., 1958. Con permiso del editor.)

**Resumen de definiciones**

(Algunas de estas definiciones son versiones más precisas de otras ya aparecidas en capítulos anteriores.)

**Microestado (o estado simplemente)** Un estado cuántico particular de un sistema. Corresponde a la especificación más detallada posible de un sistema descrito por la mecánica cuántica.

**Macroestado (o estado macroscópico)** Una especificación completa de un sistema en función de parámetros medibles macroscópicamente.

**Estado accesible** Cualquier microestado en que pueda encontrarse un sistema sin contradecir la información macroscópica que dispongamos sobre el mismo.

**Número de grados de libertad** Número de números cuánticos diferentes para describir completamente el microestado de un sistema. Es igual al número de coordenadas independientes (incluyendo coordenadas de spin) de todas las partículas del sistema.

**Parámetro externo** Parámetro medible macroscópicamente cuyo valor influye sobre el movimiento de las partículas de un sistema y, por tanto, sobre las energías de los estados cuánticos posibles del sistema.

**Sistema aislado** Sistema que no interacciona con ningún otro intercambiando energía con él.

**Energía total de un sistema** Suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas del mismo.

**Energía interna de un sistema** Energía total de un sistema medida en el sistema de referencia en el que su centro de masas está en reposo.

**Equilibrio** Se dice que un sistema aislado está en equilibrio si la probabilidad de hallarlo en cualquiera de sus estados accesibles es independiente del tiempo. (Los valores medios de todos los parámetros macroscópicos del sistema son entonces independientes del tiempo.)

**Ligadura** Condición macroscópica a que se sabe sometido el sistema.

**Proceso irreversible** Proceso en el que la situación inicial de un conjunto de sistemas aislados sometidos a dicho proceso *no puede* restablecerse imponiendo simplemente una ligadura.

**Proceso reversible** Proceso en el que la situación inicial de un conjunto de sistemas aislados sometidos a dicho proceso *puede* restablecerse imponiendo simplemente una ligadura.

**Interacción térmica** Interacción en la que los parámetros externos (y, por tanto, los niveles energéticos también) de los sistemas que interaccionan no varían.

**Aislamiento adiabático (o aislamiento térmico)** Se dice que un sistema está aislado adiabáticamente (o aislado térmicamente) si no puede interaccionar térmicamente con ningún otro sistema.

**Interacción adiabática** Interacción en la que los sistemas que interaccionan están aislados adiabáticamente. En este caso, el proceso de interacción comprende cambios en alguno de los parámetros externos de los sistemas.

**Calor absorbido por un sistema** Aumento en la energía media de un sistema cuyos parámetros externos se mantienen fijos.

**Trabajo realizado sobre un sistema** Aumento en la energía media de un sistema que está aislado adiabáticamente.

**Frío** Término comparativo que se aplica al sistema que absorbe calor positivo como resultado de una interacción térmica con otro sistema.

**Caliente** Término comparativo aplicado al sistema que cede calor positivo como resultado de una interacción térmica con otro sistema.

### Relaciones importantes

Relación entre energía media, trabajo y calor:

$$\Delta E = W + Q \quad (i)$$

### Sugerencias para lecturas complementarias

*Estudio totalmente macroscópico del calor, trabajo y energía:*

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4.<sup>a</sup> ed., secs. 3.1-3.5, 4.1-4.6 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1957).

H. B. Callen, *Thermodynamics*, secs 1.1-1.7 (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960).

*Notas históricas y biográficas:*

G. Holton and D. Roller, *Foundations of Modern Physical Science* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1958). Los capítulos 19 y 20 contienen una descripción histórica del desarrollo de las ideas que condujeron al reconocimiento del calor como una forma de la energía.

S. G. Brush, *Kinetic Theory*, vol. I (Pergamon Press, Oxford, 1965). La introducción histórica del autor y las reproducciones de los trabajos originales de Mayer y Joule pueden ser de particular interés.

S. B. Brown, *Count Rumford, physicist extraordinary* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1962). Una breve biografía del conde Rumford.



## Problemas

### 3.1 Ejemplo sencillo de interacción térmica

Consideremos el sistema de spines descrito en la Tabla 3.3. Supóngase que cuando los sistemas  $A$  y  $A'$  están inicialmente separados entre sí, las medidas muestran que el momento magnético de  $A$  es  $-3\mu_0$  y el momento magnético de  $A'$  es  $+4\mu_0$ . Se colocan a continuación los sistemas en contacto térmico entre sí y se les permite que intercambien energía hasta que se alcance la situación de equilibrio. En estas condiciones calcular:

- La probabilidad  $P(M)$  de que el momento magnético total de  $A$  adquiera cualquiera de sus posibles valores  $M$ .
- El valor medio  $\bar{M}$  del momento magnético de  $A$ .
- Supóngase que los sistemas se separan luego de modo que ya no pueden intercambiar más energía entre sí. ¿Cuáles son los valores de  $P(M)$  y de  $\bar{M}$  del sistema  $A$  después de esta separación?

### 3.2 Un spin en contacto térmico con un pequeño sistema de spines

Consideremos un sistema  $A$  compuesto de un spin  $\frac{1}{2}$  con un momento magnético  $\mu_0$  y otro sistema  $A'$  compuesto por 3 spines  $\frac{1}{2}$ , con un momento magnético  $\mu_0$  cada uno de ellos. Ambos sistemas están situados dentro del mismo campo magnético  $B$ . Los sistemas se ponen en contacto entre sí de modo que quedan libres para intercambiar energía. Supóngase que, cuando el momento  $A$  señala hacia arriba (es decir, cuando  $A$  está en su estado  $+$ ), dos de los momentos de  $A'$  señalan hacia arriba y el otro, hacia abajo. Contar el número total de estados accesibles al sistema combinado  $A + A'$  cuando el momento  $A$  señala hacia arriba y cuando señala hacia abajo. A partir de aquí calcular la razón  $P_-/P_+$ , en donde  $P_-$  es la probabilidad de que el momento de  $A$  señale hacia abajo y  $P_+$  es la probabilidad de que señale hacia arriba. Suponer que el sistema  $A + A'$  está aislado.

### 3.3 Un spin en contacto térmico con un gran sistema de spines

Generalicemos el problema anterior considerando el caso en que el sistema  $A'$  se compone de un cierto número arbitrariamente grande  $N$  de spines  $\frac{1}{2}$ , teniendo cada uno de ellos un momento magnético  $\mu_0$ . El sistema  $A$  se compone nuevamente de un solo spin  $\frac{1}{2}$  con el mismo momento magnético. Tanto  $A$  como  $A'$  están situados en el mismo campo magnético  $B$  y se colocan en contacto entre sí de modo que están en libertad de intercambiar energía. Cuando el momento de  $A$  señala hacia arriba,  $n$  de los momentos de  $A'$  señalan hacia arriba y los restantes  $n' = N - n$  momentos de  $A'$  señalan hacia abajo.

a) Cuando el momento de  $A$  señala hacia arriba, hallar el número de estados accesibles al sistema combinado  $A + A'$ . Este número coincide exactamente con el número de modos en que pueden distribuirse los  $N$  spines de  $A'$  de modo que  $n$  de ellos señalen hacia arriba y  $n'$  hacia abajo.

b) Suponer a continuación que el momento de  $A$  señala hacia abajo. La energía total del sistema combinado  $A + A'$  debe, naturalmente, permanecer sin variación. ¿Cuántos momentos de  $A'$  señalarán ahora hacia arriba y cuántos hacia abajo? En correspondencia, hallar el número de estados accesibles al sistema combinado  $A + A'$ .

(c) Calcular la razón  $P_-/P_+$  siendo  $P_-$  la probabilidad de que el mo-

mento de  $A$  señala hacia abajo y  $P_+$  la de que señala hacia arriba. Simplificar el resultado haciendo uso del hecho de que  $n \gg 1$  y  $n' \gg 1$ . ¿La razón  $P_-/P_+$ , es mayor o menor que la unidad, si  $n > n'$ ?

### 3.4 Generalización del problema anterior

Suponer que en el problema anterior el momento magnético de  $A$  tiene el valor  $2\mu_0$ . Calcular nuevamente la razón  $P_-/P_+$  de las probabilidades de que este momento señale hacia abajo o hacia arriba.

### 3.5 Sistema arbitrario en contacto térmico con un sistema grande de spines

Las consideraciones de los problemas anteriores pueden extenderse fácilmente para tratar el siguiente caso general. Consideremos un sistema cualquiera  $A$ , que puede ser un solo átomo o un sistema macroscópico. Supóngase que este sistema  $A$  está colocado en contacto térmico con un sistema  $A'$  con el que está en libertad de intercambiar energía. Se supone que el sistema  $A'$  está situado en un campo magnético  $B$  y que consiste en  $N$  spines  $\frac{1}{2}$  con un momento magnético  $\mu_0$  cada uno de ellos. Se supone que el número  $N$  es muy grande comparado con el número de grados de libertad del sistema relativamente mucho menor  $A$ . Cuando el sistema  $A$  está en su estado inferior de energía  $E_0$ , supondremos que  $n$  de los momentos de  $A'$  señalan hacia arriba y los restantes  $n' = N - n$  momentos de  $A'$  señalan hacia abajo. De aquí que  $n \gg 1$  y  $n' \gg 1$ , puesto que todos los números son muy grandes.

a) Cuando el sistema  $A$  está en su estado de energía más baja posible  $E_0$ , hallar el número total de estados accesibles al sistema combinado  $A + A'$ .

b) Suponer ahora que el sistema  $A$  está en algún otro estado, al que llamaremos  $r$ , en donde tiene una energía  $E_r$  mayor que  $E_0$ . Con objeto de conservar la energía total del sistema combinado  $A + A'$ , deberá haber entonces  $(n + \Delta n)$  momentos de  $A'$  que señalan hacia arriba y  $(n - \Delta n)$  momentos de  $A'$  que señalan hacia abajo. Expresar  $\Delta n$  en función de la diferencia de energías  $(E_r - E_0)$ . Puede suponerse que  $(E_r - E_0) \gg \mu_0 B$ .

c) Cuando el sistema  $A$  está en el estado  $r$  con energía  $E_r$ , hallar el número total de estados accesibles al sistema combinado  $A + A'$ .

d)  $P_0$  designa la probabilidad de que el sistema  $A$  esté en el estado de energía  $E_0$  y  $P_r$  la de que esté en el estado  $r$  de energía  $E_r$ . Hallar la razón  $P_r/P_0$ . Utilizar la aproximación de que  $\Delta n \ll n$  y  $\Delta n' \ll n'$ .

e) Utilizando el resultado que se acaba de deducir, demostrar que la probabilidad  $P_r$  de hallar el sistema  $A$  en cualquier estado  $r$  con una energía  $E_r$  es de la forma

$$P_r = C e^{-\beta E_r}$$

en donde  $C$  es una constante de proporcionalidad. Expresar  $\beta$  en función de  $\mu_0 B$  y la razón  $n/n'$ .

f) Si  $n > n'$ , ¿es  $\beta$  positivo o negativo? Suponer que el sistema  $A$  es tal que sus estados, marcados por un número cuántico  $r$ , están igualmente separados en energía por una cantidad  $b$ . (Por ejemplo  $A$ , puede ser un oscilador armónico simple.) Así pues,  $\epsilon_r = a + b r$ , en donde  $r = 0, 1, 2, 3, \dots$ , y  $a$  es cierta constante. Comparar la probabilidad de hallar el

sistema  $A$  en cualquiera de estos estados con la probabilidad de que se encuentre en su estado inferior  $r = 0$ .

### 3.6 Presión ejercida por un gas ideal (cálculo mecánico-cuántico)

Consideremos una partícula simple de masa  $m$  confinada dentro de una caja cuyas aristas tienen longitudes  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ . Supongamos que esta partícula está en un estado cuántico particular  $r$  especificado por valores particulares de los tres números cuánticos  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$ . La energía  $E_r$  de este estado viene dada entonces por (15).

Cuando la partícula está en el estado particular  $r$ , ejerce sobre la pared de la derecha de la caja (es decir, la pared  $x = L_x$ ) una cierta fuerza  $F_r$  en el sentido  $x$ . Esta pared, pues, debe ejercer sobre la partícula una fuerza  $-F_r$  (es decir, en sentido  $-x$ ). Si se mueve lentamente la pared derecha de la caja hacia la derecha en una cantidad  $dL_x$ , el trabajo realizado sobre la partícula en este estado es, por tanto,  $-F_r dL_x$  y debe ser igual al aumento de energía  $dE_r$  de la partícula en este estado. Así se tiene

$$dE_r = -F_r dL_x. \quad (i)$$

La fuerza  $F_r$  ejercida por una partícula en el estado  $r$  está así relacionada con la energía  $E_r$  de la partícula en este estado por

$$F_r = -\frac{\partial E_r}{\partial L_x} \quad (ii)$$

Aquí hemos escrito una derivada parcial puesto que se suponen constantes las dimensiones  $L_y$  y  $L_z$  al deducir la expresión (ii).

a) Utilizando (ii) y la expresión (15) para la energía, calcular la fuerza  $F$  ejercida por la partícula sobre la pared derecha cuando la partícula está en un estado especificado por valores dados de  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$ .

b) Suponer que la partícula no está aislada, sino que es una de las muchas que constituyen un gas confinado dentro del recipiente. La partícula, que es capaz de interaccionar débilmente con otras partículas, puede estar entonces en cualquiera de los diversos estados posibles caracterizados por los valores de  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$ . Expresar la fuerza media  $\bar{F}$  ejercida por la partícula en función de  $\bar{n_x^2}$ . Para mayor sencillez, suponer que la caja es cúbica, de modo que  $L_x = L_y = L_z = L$ ; la simetría de la situación implica entonces que  $\bar{n_x^2} = \bar{n_y^2} = \bar{n_z^2}$ . Utilizar este resultado para relacionar  $\bar{F}$  con la energía media  $\bar{E}$  de la partícula.

c) Si existen  $N$  partículas semejantes en la caja, la fuerza media ejercida por todas ellas es simplemente  $N\bar{F}$ . A partir de aquí demostrar que la presión media del gas  $\bar{p}$  (es decir, la fuerza media ejercida por el gas por unidad de área de la pared) está dada simplemente por

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E} \quad (iii)$$

en donde  $\bar{E}$  es la energía media de una partícula del gas.

d) Observar que el resultado (iii) está de acuerdo con el deducido en (1.21) sobre la base de razonamientos aproximados haciendo uso de la mecánica clásica.

### 3.7 Número típico de estados accesibles a una molécula gaseosa

El resultado (iii) del problema anterior, o la ecuación (1.21) nos permite

estimar la energía media de una molécula gaseosa, como nitrógeno ( $N_2$ ) a la temperatura ambiente. Haciendo uso de la densidad y de la presión conocida ejercida por dicho gas, se encontró en (1.28) que la energía media  $\bar{E}$  de dicha molécula era próxima a  $6 \times 10^{-14}$  erg.

a) Emplear (31) para calcular numéricamente el número de estados  $\Phi(\bar{E})$  con energía menor que  $\bar{E}$ , accesibles a esta molécula encerrada en una caja que tiene un volumen de 1 litro ( $10^3 \text{ cm}^3$ ).

b) Considerar un pequeño intervalo de energías  $\delta E = 10^{-24}$  erg, que es mucho menor que el mismo  $\bar{E}$ . Calcular el número de estados  $\Omega(\bar{E})$  accesibles a la molécula en el intervalo comprendido entre  $\bar{E}$  y  $\bar{E} + \delta E$ .

c) Demostrar que el número anterior de estados es muy grande, a pesar de la pequeña magnitud del intervalo energético  $\delta E$ .

### 3.8 Número de estados de un gas ideal

Consideremos un gas ideal compuesto por  $N$  moléculas confinadas dentro de una caja cuyas aristas tienen longitudes  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ . Aquí se supone que  $N$  es del orden del número de Avogadro. Considerando la contribución de energía de cada número cuántico separadamente y utilizando razonamientos aproximados como los de la Sección 3.5, demostrar que el número de estado  $\Omega(E)$  en un intervalo energético dado entre  $E$  y  $E + \delta E$  viene dado por

$$\Omega(E) = CV^N E^{(3/2)N} \delta E$$

siendo  $C$  una constante de proporcionalidad y  $V = L_x L_y L_z$ , el volumen de la caja.

### \* 3.9 Número de estados de un sistema de spines

Un sistema se compone de  $N$  spines  $\frac{1}{2}$  con momento magnético  $\mu_0$  y está situado en un campo magnético aplicado  $B$ . El sistema es de tamaño macroscópico, de modo que  $N$  es del orden del número de Avogadro. La energía del sistema es entonces igual a

$$E = -(n - n')\mu_0 B$$

si  $n$  designa el número de sus momentos magnéticos que señalan hacia arriba y  $n' = N - n$  el número de los que señalan hacia abajo.

a) Calcular para este sistema de spines el número de estados  $\Omega(E)$  que están dentro de un pequeño intervalo de energía entre  $E$  y  $E + \delta E$ . Aquí se entiende que  $\delta E$  es grande comparado con las energías de spin individuales, es decir,  $\delta E \gg \mu_0 B$ .

b) Hallar una expresión explícita para  $\ln \Omega$  como función de  $E$ . Como tanto  $n$  como  $n'$  son muy grandes, aplicar la fórmula  $\ln n! \approx n \ln n - n$  deducida en (M.10) para calcular  $n!$  y  $n'!$ . Demostrar que, con excelente aproximación,

$$\ln \Omega(E) = N \ln (2N) - \frac{1}{2}(N - E') \ln (N - E') - \frac{1}{2}(N + E') \ln (N + E')$$

en donde

$$E' \equiv \frac{E}{\mu_0 B}$$

c) Hacer un esquema aproximado que muestre el comportamiento de  $\ln \Omega$  en función de  $E$ . Obsérvese que  $\Omega(E)$  no siempre aumenta en función de  $E$ . La razón es que un sistema de spines es anómalo en el sentido



de que no sólo tiene una energía posible más baja  $E = -N\mu_0 B$ , sino también un valor más alto posible  $E = N\mu_0 B$ . Por otra parte, en todos los sistemas ordinarios en que no se descarta la energía cinética de las partículas (como hicimos al estudiar los spines) no existe límite superior para el valor de la energía cinética del sistema.