

Cap. 4

Interacción térmica

4.1	<i>Distribución de energía entre sistemas macroscópicos</i>	152
4.2	<i>Tendencia al equilibrio térmico</i>	158
4.3	<i>Temperaturas</i>	159
4.4	<i>Transferencia pequeña de calor</i>	166
4.5	<i>Sistema en contacto con un foco térmico</i>	168
4.6	<i>Paramagnetismo</i>	174
4.7	<i>Energía media de un gas ideal</i>	177
4.8	<i>Presión media de un gas ideal</i>	183
	<i>Resumen de definiciones</i>	187
	<i>Relaciones importantes</i>	188
	<i>Sugerencias para lecturas suplementarias</i>	188
	<i>Problemas</i>	189

El capítulo anterior nos proporcionó todos los postulados y el armazón teórico esencial necesario para un estudio cuantitativo de los sistemas macroscópicos. Estamos, por tanto, en condiciones de probar el poder de nuestros medios aplicándolos a algunos problemas de fundamental importancia física.

Empezaremos examinando con detalle la interacción térmica entre sistemas. El análisis de esta situación es particularmente simple puesto que los parámetros externos (y, por tanto, también los niveles energéticos) de los sistemas permanecen fijos. Además, la interacción térmica es uno de los procesos que se presentan más comúnmente en el mundo que nos rodea. Las cuestiones particulares que deseamos investigar son las siguientes: ¿Qué condiciones deben satisfacerse para que dos sistemas en contacto térmico entre sí estén en equilibrio? ¿Qué sucede cuando no se satisfacen estas condiciones? ¿Qué consideraciones podemos hacer sobre las probabilidades? Veremos que pueden responderse estas preguntas de un modo muy sencillo, obteniéndose resultados de notable generalidad y gran utilidad. Ciertamente, en este capítulo obtendremos una idea clara del concepto de temperatura y una definición precisa de la "temperatura absoluta". Además, obtendremos algunos métodos eminentemente prácticos para calcular las propiedades de cualquier sistema macroscópico en equilibrio sobre la base de nuestro conocimiento de los átomos o moléculas de que está compuesto. Finalmente, aplicaremos estos métodos para deducir explícitamente las propiedades macroscópicas de algunos sistemas específicos.

4.1 Distribución de energía entre sistemas macroscópicos

Consideremos dos sistemas macroscópicos A y A' . Llamaremos a sus energías E y E' respectivamente. Para facilitar el recuento de estados, procederemos como en la Sección 3.5 e imaginaremos que las escalas de energía están subdivididas en intervalos de energía muy pequeños e iguales de valor fijo δE . (La magnitud de δE se supone, sin embargo, que es lo suficientemente grande como para contener muchos estados.) Designaremos entonces por $\Omega(E)$ el número de estados accesibles a A cuando su energía está comprendida entre E y $E + \delta E$ y por $\Omega'(E')$ el número de estados accesibles a A' cuando su energía está comprendida entre E' y $E' + \delta E'$. El problema de recuento puede simplificarse puesto que podemos, con excelente aproximación considerar todas las energías como si

sólo pudiesen adquirir valores discretos separados por la pequeña cantidad δE . En particular, podemos agrupar juntos todos los estados de A que tienen una energía comprendida en el pequeño intervalo entre E y $E + \delta E$ y estudiarlos como si tuviesen simplemente una energía igual a E ; existen así $\Omega(E)$ de estos estados. Análogamente, podemos agrupar juntos todos los estados de A' que tienen una energía comprendida en el pequeño intervalo entre E' y $E' + \delta E'$ y considerarlos como si tuviesen simplemente una energía igual a E' ; existen así $\Omega'(E')$ de dichos estados. Si adoptamos este procedimiento, la afirmación de que A tiene una energía E significa físicamente que A tiene una energía con un valor comprendido entre E y $E + \delta E$. Análogamente, la afirmación de que A' tiene una energía E' significa físicamente que A' tiene una energía cuyo valor está comprendido entre E' y $E' + \delta E'$.

Los sistemas A y A' tienen parámetros fijos externos, pero se supone que están en libertad de intercambiar energía. (Cualquier transferencia de energía entre ellos se verificará, por definición, en forma de calor.) Aunque la energía de cada sistema por separado no es, pues, constante, el sistema combinado $A^* \equiv A + A'$ está aislado, de modo que su energía total E^* debe permanecer invariable. De aquí que¹

$$E + E' = E^* = \text{constante} \quad (1)$$

Se sabe que cuando la energía de A es igual a E , la energía de A' queda entonces determinada por

$$E' = E^* - E. \quad (2)$$

Consideremos ahora el caso en que A y A' están en equilibrio entre sí, es decir, cuando el sistema combinado A^* está en equilibrio. La energía de A puede adquirir entonces muchos valores posibles. Sin embargo, ésta es la cuestión de interés: ¿Cuál es la probabilidad $P(E)$ de que la energía de A sea igual a E (es decir, que esté comprendida en el intervalo comprendido entre E y $E + \delta E$), en donde E tiene un valor específico cualquiera? [La energía de A' tiene entonces, como es natural, un valor E' en correspondencia dado por (2).] Se obtiene fácilmente la respuesta

¹ En nuestro estudio llamamos E a la energía de A independientemente de A' , y E' a la energía de A' independientemente de A . La energía total E^* escrita como la suma sencilla (1) desprecia, por tanto, cualquier energía de interacción E_i que dependa tanto de A como de A' , es decir, cualquier trabajo necesario para poner en contacto ambos sistemas. Por definición la interacción térmica se supone que es suficientemente débil, de modo que E_i es despreciable, es decir, de modo que $E_i \ll E$ y $E_i \ll E'$.

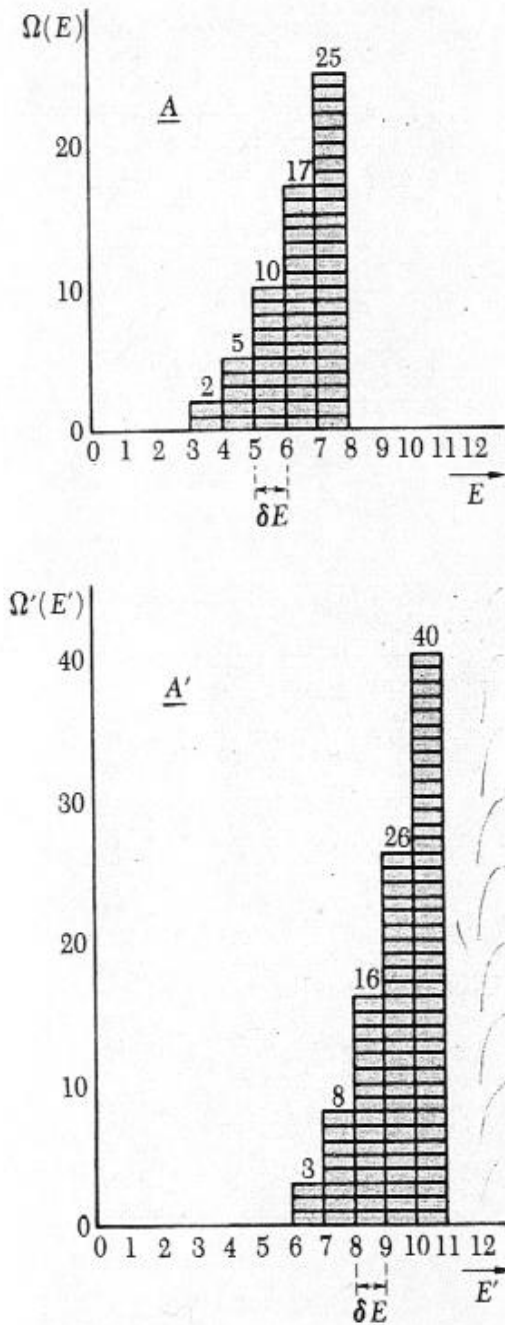


Fig. 4.1 Gráficos que muestran, en el caso de dos sistemas especiales muy pequeños A y A', el número de estados $\Omega(E)$ accesibles a A y el número $\Omega'(E')$ accesibles a A' en función de sus energías respectivas E y E'. Las energías se miden en función de una unidad arbitraria; se indican sólo algunos valores de $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$.

a esta pregunta centrando nuestra atención sobre el sistema *aislado* combinado A^* , puesto que el postulado básico (3.19) afirma que dicho sistema tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. Propondremos simplemente la cuestión siguiente: Entre el número total Ω^*_{tot} de estados accesibles a A^* , ¿cuál es el número $\Omega^*(E)$ de estados de A^* , en los que el subsistema A tiene una energía igual a E? Mediante el argumento general que condujo a (3.20), la probabilidad deseada $P(E)$ viene dada entonces sencillamente por

$$P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega^*_{\text{tot}}} = C \Omega^*(E) \quad (3)$$

en donde $C = (\Omega^*_{\text{tot}})^{-1}$ es simplemente una constante independiente de E.

El número $\Omega^*(E)$ puede expresarse con facilidad en función de los números de estados accesibles a A y A', respectivamente. Cuando A tiene una energía E puede estar en cualquiera de sus $\Omega(E)$ estados. El sistema A' debe tener entonces una energía E' dada por (2) en virtud de la conservación de la energía. De aquí que A' sólo puede estar en uno de sus $\Omega'(E') = \Omega'(E^* - E)$ estados accesibles bajo estas condiciones. Como cada estado posible de A puede combinarse con cada estado posible de A' para dar un estado posible diferente del sistema A^* , resulta que el número de estados diferentes accesibles a A^* , cuando A tiene una energía E, viene dado simplemente por el producto

$$\Omega^*(E) = \Omega(E) \Omega'(E^* - E). \quad (4)$$

En correspondencia, la probabilidad (3) de que el sistema A tenga una energía E viene dada sencillamente por

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^* - E). \quad (5)$$

Ejemplo

El sencillo ejemplo siguiente utiliza números muy pequeños que no son representativos de sistemas macroscópicos reales, pero sirve para ilustrar las ideas esenciales de los párrafos anteriores. Consideremos dos sistemas especiales A y A' para los que $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ dependen de sus energías respectivas E y E' de la manera indicada en la Fig. 4.1. Aquí las energías E y E' se miden en fun-

ción de alguna unidad arbitraria y están subdivididas en intervalos de energía iguales a la unidad. Supóngase que la energía combinada E^* de ambos sistemas es igual a 13 unidades. Un caso posible sería aquel en que $E = 3$; entonces, $E' = 10$. En este caso A puede estar en uno u otro de sus 2 estados accesibles y A' en cualquiera de sus 40 estados posibles. Existen entonces un total de

$\Omega^* = 2 \times 40 = 80$ posibles estados diferentes accesibles al sistema combinado A^* . La Tabla 4.1 enumera sistemáticamente los casos posibles compatibles con la energía total especificada E^* . Obsérvese que en un conjunto estadístico de estos siste-

mas, lo más probable sería hallar el sistema combinado A^* en un estado en el que $E = 5$ y $E' = 8$. Este caso se deberá presentar con una frecuencia doble de la que se presentaría el caso en que $E = 3$ y $E' = 10$.

E	E'	$\Omega(E)$	$\Omega(E')$	$\Omega^*(E)$
3	10	2	40	80
4	9	5	26	130
5	8	10	16	160
6	7	17	8	136
7	6	25	3	75

Tabla 4.1 Enumeración de los números de estados posibles compatibles con una energía total especificada $E^* = 13$ de los sistemas A y A' descritos en la Fig. 4.1.

Investiguemos ahora la dependencia de $P(E)$ con la energía E . Como A y A' son dos sistemas con muchos grados de libertad, sabemos por (3.37) que $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ son funciones rápidamente crecientes con E y E' , respectivamente. Considerando la expresión (5) como una función de la energía creciente E , resulta entonces que el factor $\Omega(E)$ *aumenta* muy rápidamente, mientras que el factor $\Omega'(E^* - E)$ *disminuye* muy rápidamente. El resultado es el que el producto de estos dos factores, es decir, la probabilidad $P(E)$, presenta un máximo muy agudo² para cierto valor particular \tilde{E} de la energía E . Así pues, la dependencia de $P(E)$ con E debe mostrar el comportamiento general ilustrado en la Fig. 4.2, en donde la anchura ΔE de la región en que $P(E)$ tiene una magnitud apreciable es tal que $\Delta E \ll \tilde{E}$.

Realmente es más conveniente investigar el comportamiento de $\ln P(E)$ que el de $P(E)$, puesto que los logaritmos son funciones que varían mucho más lentamente con E . Además, se deduce por (5) que en este logaritmo intervienen los números Ω y Ω' como una suma simple en lugar de un producto, es decir,

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \quad (6)$$

en donde $E' = E^* - E$. El valor $E = \tilde{E}$ que corresponde al máximo de $\ln P(E)$ viene determinado por la condición³

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad (7)$$

y así corresponden también al máximo de $P(E)$ máximo. Utilizando (6) y (2), la condición (7) se reduce simplemente a

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

² Obsérvese que el comportamiento de $P(E)$ es análogo al del ejemplo sencillo anterior, excepto en el hecho de que el máximo de $P(E)$ es *enormemente* más acusado para el sistema macroscópico, en donde $\Omega(E)$ y $\Omega(E')$ son esas funciones rápidamente variables.

³ Escribimos la fórmula con derivadas parciales para resaltar que se supone que todos los parámetros externos del sistema permanecen fijos en todo este estudio.

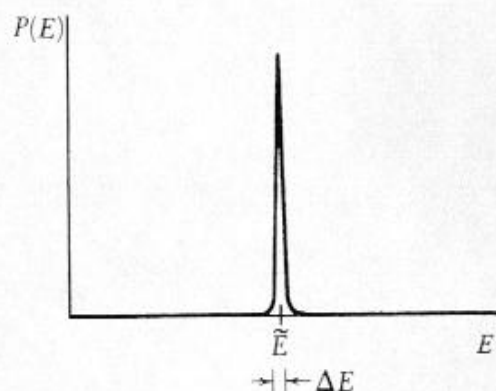


Fig. 4.2 Ilustración esquemática que muestra la dependencia de la probabilidad $P(E)$ con la energía E .

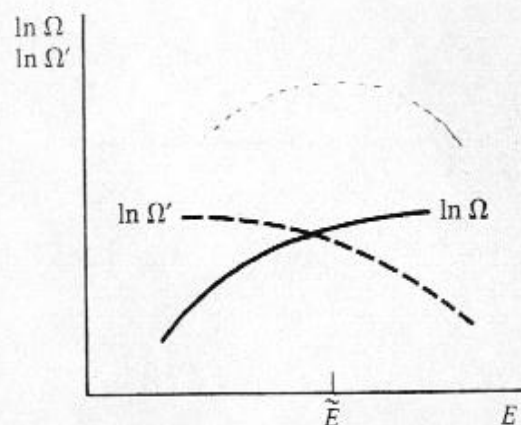


Fig. 4.3 Diagrama esquemático de la dependencia entre $\ln \Omega(E)$ y $\ln \Omega'(E') \equiv \ln \Omega'(E^* - E)$ con la energía E . En virtud de (3.38) la dependencia con la energía del $\ln \Omega$ es aproximadamente de la forma $\ln \Omega(E) \sim f \ln(E - E_0) + \text{constante}$. Como las curvas muestran su convexidad hacia arriba, su suma (indicada en blanco) presenta un máximo único en cierto valor \tilde{E} . Este máximo suave del logaritmo de $P(E)$ que varía lentamente, dado por (6), corresponde a un máximo extremadamente acusado del mismo $P(E)$.

o bien

$$\beta(E) = \beta'(E') \quad (8)$$

en donde hemos introducido la definición

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (9)$$

y la definición correspondiente para $\beta'(E')$. La relación (8) es, pues, la condición fundamental que determina el valor particular \bar{E} de la energía de A (y el valor correspondiente $\bar{E}' \equiv E^* - \bar{E}$ de la energía de A') que se presenta con la probabilidad $P(E)$ mayor.

"Agudeza" del máximo de $P(E)$

Examinando el comportamiento del $\ln P(E)$ cerca del máximo, se puede estimar fácilmente con qué rapidez decrece $P(E)$ cuando \bar{E} se hace diferente de E . Realmente, se demuestra en el Apéndice A.3 que $P(E)$ resulta ser despreciablemente pequeño comparado con su valor máximo cuando E difiere de \bar{E} en una cantidad apreciablemente mayor que ΔE , cuyo valor es del orden de

$$\Delta E \sim \frac{\bar{E}}{\sqrt{f}} \quad (10)$$

Aquí f es el número de grados de libertad del menor de los dos sistemas en interacción y se supone que \bar{E} es mucho mayor que la energía más baja (o estado fundamental de A). Para un sistema típico compuesto por un mol de átomos, f es del orden del número de Avogadro, de modo que

$$f \sim 10^{24} \text{ y}$$

$$\Delta E \sim 10^{-12} \bar{E} \quad (11)$$

De aquí que la probabilidad $P(E)$ tenga normalmente un máximo extraordinariamente "agudo" en el valor \bar{E} , resultando ser despreciablemente pequeña cuando E difiere de \bar{E} en algo tan pequeño como unas partes en 10^{12} . Así pues, la energía de A nunca difiere prácticamente de un modo apreciable de \bar{E} ; en particular, el valor medio \bar{E} de A debe ser entonces igual a \bar{E} , es decir, $\bar{E} = \bar{E}$. Nos encontramos de nuevo con otro ejemplo en el que el valor relativo de las fluctuaciones de una magnitud alrededor de su valor medio es extraordinariamente pequeño cuando se trata de un sistema compuesto por muchísimas partículas.

Algunas definiciones convencionales

El estudio anterior muestra que las magnitudes $\ln \Omega$ y β del sistema A (y las magnitudes correspondientes de A') son de importancia crucial en el estudio de la interacción térmica. Es, por tanto, conveniente introducir algunos otros símbolos y nombres convencionales para estas magnitudes.

Obsérvese primero que el parámetro β tiene, de acuerdo con su definición (9), las dimensiones de la inversa de una energía. Es, pues, con frecuencia útil expresar β^{-1} como un múltiplo de cierta constante positiva k que tenga las dimensiones de la energía

y que pueda expresarse en ergs. (Esta constante se denomina *constante de Boltzman* y su valor puede escogerse de una vez para todas de un modo conveniente.) El parámetro β^{-1} puede escribirse en la forma

$$\boxed{\frac{1}{\beta} \equiv kT} \quad (12)$$

en donde la magnitud T así definida proporciona una medida de la energía en unidades de la magnitud k . Este nuevo parámetro T se denomina *temperatura absoluta* del sistema en consideración y su valor se expresa comúnmente en *grados*⁴. La razón física para el nombre de "temperatura" resultará más clara en la Sección 4.3.

En virtud de (9) la definición de T en función de $\ln \Omega$ puede escribirse ahora en la forma

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \quad (13)$$

en donde hemos introducido la magnitud S definida por

$$\boxed{S \equiv k \ln \Omega} \quad (14)$$

Esta magnitud S se denomina *entropía* del sistema en consideración. Tiene dimensiones de energía porque su definición depende de la constante k . De acuerdo con su definición (14), la entropía de un sistema es simplemente una medida logarítmica del número de estados accesibles al sistema. De acuerdo con los comentarios del final de la Sección 3.6, la entropía proporciona así una medida cuantitativa del grado de aleatoriedad del sistema⁵.

En función de la definición anterior, la condición para que la probabilidad $P(E)$ sea máxima es, en virtud de (3), equivalente a la afirmación de que la entropía $S^* \equiv k \ln \Omega^*$ del sistema total es máxima respecto a la energía E del subsistema A . Haciendo uso de (6), la condición de probabilidad máxima es, pues, equivalente a la afirmación de que

$$S^* = S + S' = \text{máximo} \quad (15)$$

⁴ Por ejemplo, una temperatura absoluta de 5 grados corresponde simplemente a una energía de $5k$.

⁵ Obsérvese que la entropía definida en (14) tiene un valor definido que es, en virtud de (3.40) esencialmente independiente del valor del intervalo de subdivisión de la energía δE utilizada en nuestro estudio. Además, puesto que δE es un intervalo fijo independiente de E , la derivada (9) que define β o T es ciertamente también independiente de δE .

Esta condición se cumple si se satisface (8), es decir, si

$$T = T' \quad (16)$$

Nuestro estudio muestra así que la energía E de A se ajusta por sí misma, de tal modo que la entropía del sistema aislado completo A^* es tan grande como sea posible. El sistema A^* está entonces distribuido entre el mayor número posible de estados, es decir, está en su macroestado más aleatorio.

4.2 Tendencia al equilibrio térmico

Como hemos visto, la probabilidad $P(E)$ tiene un máximo considerablemente pronunciado en la energía $E = \tilde{E}$. Por lo tanto, en el caso de equilibrio en donde A y A' están en contacto térmico, el sistema A casi siempre tiene una energía E extraordinariamente próxima a \tilde{E} , mientras que el A' tiene en correspondencia una energía E' extremadamente cercana a $\tilde{E}' = E^* - \tilde{E}$. Con una aproximación excelente, las energías medias respectivas de los sistemas son entonces iguales también a estas energías respectivas, es decir,

$$\bar{E} = \tilde{E} \quad \text{y} \quad \bar{E}' = \tilde{E}' \quad (17)$$

Consideremos ahora un caso en el que los sistemas A y A' están inicialmente aislados entre sí y en equilibrio por separado, siendo sus energías medias \bar{E}_i y \bar{E}'_i , respectivamente. Supóngase que se colocan entonces A y A' en contacto térmico, de modo que están en libertad para intercambiar energía entre sí. La situación resultante es normalmente muy improbable, excepto en el caso especial en que las energías respectivas de los sistemas fueran inicialmente muy próximas a \tilde{E} y \tilde{E}' . De acuerdo con nuestro postulado (3.18) los sistemas tenderán entonces a intercambiar energía hasta que adquieran la situación final de equilibrio estudiada en la sección anterior. Las energías finales media \bar{E}_f y \bar{E}'_f de los sistemas serán entonces, según (17), iguales a

$$\bar{E}_f = \tilde{E} \quad \text{y} \quad \bar{E}'_f = \tilde{E}' \quad (18)$$

de modo que la probabilidad $P(E)$ resulta ser un máximo. Los parámetros β de los sistemas serán entonces iguales, es decir,

$$\beta_f = \beta'_f \quad (19)$$

en donde $\beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f)$ y $\beta'_f \equiv \beta(\bar{E}'_f)$,

La conclusión de que los sistemas intercambian energía hasta

que alcanzan la situación de máxima probabilidad $P(E)$ es, en virtud de (6) y de la definición (14), equivalente a afirmar que intercambian energía hasta que su entropía total se hace máxima. Así pues, la probabilidad final (o entropía) no puede nunca ser menor que la inicial, es decir,

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}_f') \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}_i')$$

o bien

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (20)$$

en donde

$$\Delta S \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i)$$

y

$$\Delta S' \equiv S'(\bar{E}_f') - S'(\bar{E}_i')$$

designan los cambios de entropía de A y A' , respectivamente.

En el proceso de intercambio energético, la energía *total* de los sistemas se conserva, como es natural. De acuerdo con (3.49) y (3.50), resulta así que

$$Q + Q' = 0 \quad (21)$$

en donde Q y Q' designan los calores absorbidos por A y A' , respectivamente. Las relaciones (20) y (21) resumen completamente las condiciones que deben satisfacerse en cualquier proceso de interacción térmica.

Nuestro estudio muestra que se pueden presentar sólo dos casos posibles:

1) Las energías iniciales de los sistemas son tales que $\beta_i = \beta_i'$, siendo $\beta_i \equiv \beta(\bar{E}_i)$ y $\beta_i' \equiv \beta(\bar{E}_i')$. Los sistemas están ya entonces en su situación más probable, es decir, su entropía total es ya máxima. Por lo tanto, los sistemas permanecen en equilibrio y no existe intercambio neto de calor entre ellos.

2) Con mayor generalidad, las energías de los sistemas son tales que $\beta_i \neq \beta_i'$. Los sistemas están en una situación poco probable en donde su entropía total no es un máximo. Por lo tanto, la situación cambiará con el tiempo mientras entre los sistemas se intercambia energía en forma de calor hasta que se alcanza el equilibrio final en el que la entropía total es máxima y $\beta_f = \beta_f'$.

4.3 Temperaturas

En la última sección señalábamos que el parámetro β [o su equivalente el parámetro $T = (k\beta)^{-1}$] tiene las dos propiedades siguientes:

1) Si dos sistemas separadamente en equilibrio están caracterizados por el *mismo* valor del parámetro, entonces se conservará el equilibrio y *no* se verificará ninguna transferencia de calor cuando se ponen en contacto térmico entre sí ambos sistemas.

2) Si los sistemas están caracterizados por valores *diferentes* del parámetro, entonces no se mantendrá el equilibrio y se producirá una transferencia de calor cuando se ponen en contacto térmico ambos sistemas.

Estos enunciados nos permiten deducir varias consecuencias importantes. En particular nos permiten formular de un modo preciso y cuantitativo las nociones cualitativas examinadas en la Sección 1.5.

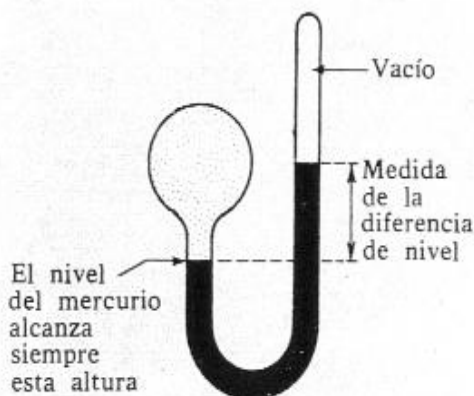
Imaginemos, por ejemplo, que se tienen tres sistemas A , B y C que están en equilibrio separadamente. Supóngase que no se verifica ninguna transferencia de calor cuando se coloca C en contacto térmico con A y que tampoco se produce dicha transferencia cuando C se coloca en contacto con B . Entonces sabemos que $\beta_C = \beta_A$ y que $\beta_C = \beta_B$ (en donde β_A , β_B y β_C son los parámetros β de los sistemas A , B y C respectivamente). Pero a partir de estas dos igualdades podemos obtener la conclusión de que $\beta_A = \beta_B$ y, por tanto, no existirá paso de calor si se ponen en contacto los sistemas A y B . Así se llega a la siguiente conclusión general.

Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercer sistema deben estar en equilibrio térmico entre sí. (22)

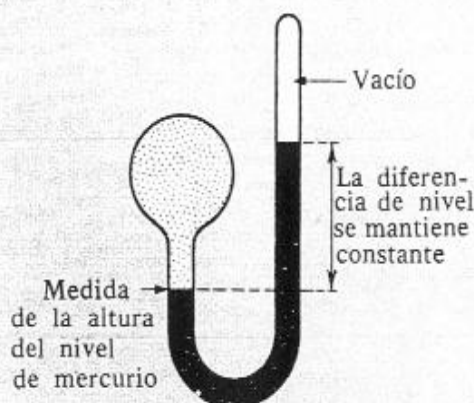
Lo estipulado en (22) se denomina *principio cero de la termodinámica*. Su validez hace posible el empleo de sistemas de ensayo, denominados *termómetros*, que permite realizar medidas para decidir si dos sistemas cualesquiera intercambiarán o no calor cuando se pongan en contacto. Un termómetro de éstos puede ser cualquier sistema macroscópico M escogido de acuerdo con las dos especificaciones siguientes:

a) Entre los diversos parámetros macroscópicos que caracterizan el sistema M , seleccionemos uno (al que llamaremos θ) que varíe en cantidad apreciable cuando M gana o pierde energía por interacción térmica. Todos los demás parámetros macroscópicos de M se mantienen fijos. La magnitud θ que se permiten variar recibe el nombre de *parámetro termométrico* de M .

b) Se escoge normalmente el sistema M de modo que sea mucho menor (es decir, que tenga muchos menos grados de libertad)



Termómetro de gas
a volumen constante



Termómetro de gas
a presión constante

Fig. 4.4 Termómetros de gas a volumen constante y presión constante.

que los sistemas para los que se piensa emplear. Esto es conveniente con objeto de disminuir cualquier transferencia de energía a estos sistemas reduciendo así a un mínimo la perturbación que supone el proceso de ensayo.

Ejemplos de termómetros

Existen muchos sistemas posibles que puedan servir como termómetros. Mencionaremos sólo algunos de ellos que se utilizan comúnmente.

1) Un líquido, como mercurio o alcohol, encerrado dentro de un tubo de vidrio de diámetro pequeño. Este tipo de termómetro familiar es el ya descrito en la Sección 1.5. En este caso el parámetro termométrico θ es la altura del líquido en el tubo.

2) Un gas confinado dentro de un bulbo, de modo que se mantenga constante su volumen. Este tipo se denomina *termómetro de gas a volumen constante*. Aquí el parámetro termométrico θ es la presión ejercida por el gas.

3) Un gas confinado dentro de un bulbo, de modo que su presión se mantenga constante. Este tipo se denomina *termómetro de gas a presión*

constante. Aquí el parámetro termométrico θ es el volumen ocupado por el gas.

4) Un conductor eléctrico (por ejemplo, una bobina de alambre de platino) mantenido a presión constante y por el que circula una pequeña corriente. Se denomina *termómetro de resistencia* y en este caso el parámetro termométrico θ es la resistencia eléctrica del conductor.

5) Una muestra paramagnética mantenida a presión constante. El parámetro termométrico θ es ahora la susceptibilidad magnética de la muestra (es decir, la razón entre su momento magnético medio por unidad de volumen y el campo magnético aplicado). Esta magnitud se puede determinar, por ejemplo, midiendo la autoinducción de una bobina que rodee la muestra.

Un termómetro M se utiliza del modo siguiente. Se coloca en contacto térmico sucesivamente con los sistemas a ensayar, a los que llamaremos A y B , y se deja que alcance el equilibrio con ellos.

1) Supóngase que el parámetro termométrico θ de M (por ej., la longitud de la columna de líquido en un termómetro de mercurio) adquiere el mismo valor en ambos casos. Esto implica que, una vez M haya alcanzado el equilibrio con A , permanece en equilibrio después de haberse colocado en contacto térmico con B . El principio cero, por tanto, nos lleva a la conclusión de que A y B permanecerán en equilibrio si se ponen en contacto térmico entre sí.

2) Supóngase que el parámetro termométrico θ de M no adquiere el mismo valor en los dos casos. Entonces se puede llegar a la conclusión de que A y B no permanecerán en equilibrio térmico si se ponen en contacto térmico. Para aclarar nuestro razonamiento, supongamos que A y B alcanzan el equilibrio. Después que M alcance el equilibrio térmico con A , habría de permanecer

en equilibrio, de acuerdo con el principio cero, cuando se pusiese en contacto térmico con B . Pero entonces el parámetro θ no podría cambiar si M se pusiese en contacto térmico con B contrariamente a la hipótesis⁶.

Consideremos un termómetro M cualquiera con un parámetro θ cualquiera seleccionado como parámetro termométrico. El valor que adquiere θ cuando el termómetro M alcance el equilibrio térmico con cierto sistema A se denomina, por definición, *temperatura de A respecto al parámetro termométrico particular θ del termómetro particular M* . De acuerdo con esta definición la temperatura puede ser una longitud, una presión o cualquier otra magnitud. Obsérvese que, incluso cuando dos termómetros diferentes tienen parámetros de la misma clase, no ofrecerán normalmente el mismo valor de la temperatura para el mismo cuerpo⁷. Además, si un cuerpo C tiene una temperatura intermedia entre las de los cuerpos A y B cuando se mide con un termómetro, esta afirmación no es necesariamente cierta respecto a las temperaturas medidas con otro termómetro. Sin embargo, nuestro estudio muestra que el concepto de temperatura que hemos definido tiene la siguiente propiedad útil:

Dos sistemas permanecerán en equilibrio cuando se coloquen en contacto térmico si, y únicamente en este caso, tienen la misma temperatura respecto al mismo termómetro.

(23)

El concepto de temperatura que hemos introducido es importante y útil, pero es algo arbitrario en el sentido de que la temperatura asignada a un sistema depende de un modo esencial de las propiedades peculiares del sistema particular M utilizado como termómetro. Por otra parte podemos explotar las propiedades del parámetro β para obtener una temperatura mucho más útil. Ciertamente, supóngase que tenemos un termómetro M cuyo pará-

⁶ Todas las mediciones podrían haberse realizado con cualquier otro termómetro M' que posea un parámetro termométrico θ' . Normalmente existe una relación biunívoca en un valor cualquiera de θ y el correspondiente valor de θ' . En casos excepcionales un termómetro particular M puede, sin embargo, tomar valores repetidos, de modo que a un valor dado de θ le correspondan más de un valor de θ' en casi todos los termómetros M' . Estos termómetros peculiares que adquieren valores repetidos en el intervalo experimental que nos interesa, se utilizan raramente y se excluirán de nuestras consideraciones. (Véase Prob. 4.1)

⁷ Por ejemplo, los dos termómetros podrán consistir en dos tubos de vidrio llenos con líquidos, de modo que la columna líquida sea en ambos casos el parámetro termométrico. El líquido podría ser, sin embargo, mercurio en uno de los termómetros y alcohol en el otro.

metro β se sabe que es una función de su parámetro termométrico θ . Si se coloca este termómetro en contacto térmico con algún otro sistema A , sabemos que en el equilibrio $\beta = \beta_A$. Así pues, el termómetro mide, en virtud de (9), una propiedad fundamental del sistema A , a saber, el aumento relativo del número de estados con la energía. Además, supóngase que escogemos *cualquier otro* termómetro M' cuyo parámetro β' se conoce también en función de su parámetro termométrico θ' . Si se coloca este termómetro en contacto térmico con el sistema A , sabemos que en el equilibrio $\beta' = \beta_A$. Así pues, $\beta' = \beta$ y llegamos a la siguiente conclusión:

Si se utiliza el parámetro β como parámetro termométrico de un termómetro, todos estos termómetros dan la *misma lectura* cuando se utilizan para medir la temperatura de un sistema particular. Además, esta temperatura mide una propiedad fundamental del número de estados del sistema que estamos ensayando.

(24)

El parámetro β es, por tanto, un parámetro de temperatura particularmente útil y fundamental. Esta es la razón para el nombre de *temperatura absoluta* que se da al parámetro correspondiente de temperatura $T \equiv (k\beta)^{-1}$, definido en función de β . Pospondremos hasta el capítulo siguiente un estudio de los dos puntos siguientes: (1) procedimientos prácticos para hallar los valores numéricos de β o T mediante mediciones apropiadas, y (2) el convenio internacional adoptado para asignar un valor numérico particular a k .

Propiedades de la temperatura absoluta

En virtud de su definición (9) la temperatura absoluta viene dada por

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (25)$$

Vimos en (3.37) que $\Omega(E)$ es, para cualquier sistema ordinario, una función con crecimiento extraordinariamente rápido en función de su energía E . Por tanto, la expresión (25) lleva consigo que para cualquier sistema ordinario $\beta > 0$ o $T > 0$ (26)

En otras palabras,

la temperatura absoluta de cualquier sistema ordinario es positiva⁸. (27)

Podemos también estimar fácilmente el orden de magnitud de la temperatura absoluta de un sistema. La dependencia funcional aproximada $\Omega(E)$ es normalmente de la forma dada por (3.38)

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f \quad (28)$$

en donde f es el número de grados de libertad del sistema y E es la energía del sistema cuya energía del estado fundamental es E_0 . Así pues,

$$\ln \Omega \sim f \ln (E - E_0) + \text{constante}$$

de modo que

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0} \quad (29)$$

El valor de T puede estimarse entonces haciendo $E = \bar{E}$, o energía media del sistema. Llegamos así a la conclusión de que

$$\text{para un sistema ordinario } kT = \frac{1}{\beta} \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f} \quad (30)$$

En otras palabras:

para un sistema ordinario a temperatura absoluta, T , la magnitud kT es aproximadamente igual a la energía media (por encima de su estado fundamental) por grado de libertad del sistema. (31)

La condición de equilibrio (8) entre dos sistemas en contacto térmico afirma que sus temperaturas absolutas respectivas deben ser iguales. En virtud de (31) vemos que esta condición es aproximadamente equivalente a la afirmación de que la energía total de los sistemas que interactúan se distribuye entre ellos, de tal modo que la energía media por grado de libertad es la misma para ambos sistemas. Este último enunciado es esencialmente el mismo que utilizamos en nuestro estudio cualitativo de la Sección 1.5.

¿Cómo varía el parámetro β o T , con la energía E de un sistema? La magnitud β mide la pendiente de la curva de $\ln \Omega$ en función

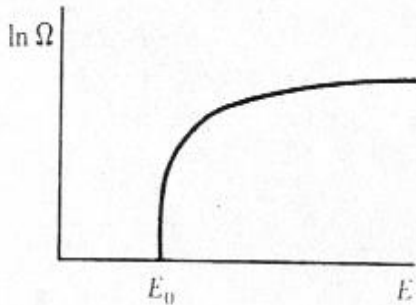


Fig. 4.5 Diagrama esquemático que muestra el comportamiento del $\ln \Omega$ en función de la energía E . La pendiente de la curva es el parámetro β de la temperatura absoluta.

⁸ Como se señaló en conexión con (3.38), la frase aclaratoria *para cualquier sistema ordinario* se entiende que excluye específicamente el caso excepcional de un sistema en el que la energía cinética de las partículas se ignora y en el que sus spines tienen una energía magnética que es suficientemente elevada.

de E . Ya hicimos notar en la fig. 4.3 que esta curva debe ser cóncava hacia abajo, de modo que garantice el requisito físico de una situación con una probabilidad máxima única cuando se colocan dos sistemas en contacto térmico entre sí. Por tanto, la pendiente de la curva debe disminuir cuando E aumenta; es decir,

$$\text{para cualquier sistema, } \frac{\partial \beta}{\partial E} < 0 \quad (32)$$

En el caso de un sistema ordinario, este resultado se deduce también de la forma funcional aproximada (28), puesto que la derivación de (29) nos da explícitamente

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \sim -\frac{f}{(E - E_0)^2} < 0 \quad (33)$$

Como acabamos de demostrar que β disminuye cuando E aumenta y puesto que, según su definición $T \equiv (k\beta)^{-1}$, la temperatura absoluta T aumenta cuando disminuye β , llegamos a partir de (32) a la conclusión de que:

la temperatura absoluta de cualquier sistema es una función creciente de su energía.

(34)

En términos más matemáticos

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k\beta} \right) = -\frac{1}{k\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E}$$

de modo que (32) implica que

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0 \quad (35)$$

Esta última relación nos permite establecer una conexión general entre las temperaturas absolutas y el sentido del flujo térmico. Consideremos dos sistemas A y A' que están inicialmente en equilibrio a temperaturas absolutas diferentes T_i y T'_i y que se llevan entonces a contacto térmico entre sí. Uno de los sistemas absorbe entonces calor y el otro lo cede, hasta que los sistemas alcanzan un equilibrio final a cierta temperatura absoluta común T_f . Supóngase que el sistema A es el que absorbe calor y gana así energía; entonces se deduce de (34) que $T_f > T_i$. En correspondencia, el sistema A' debe ceder calor y perder así energía; se deduce entonces de (34) que $T_f < T'_i$. Por tanto, las temperaturas final e inicial cumplen la relación:

$$T_i < T_f < T'_i$$

Esto significa que el sistema A que absorbe calor tiene una temperatura absoluta inicial T_i que es menor que la temperatura absoluta inicial T'_i del sistema A' que cede calor. En resumen,

cuando dos sistemas cualesquiera se colocan en contacto térmico entre sí, cede calor el sistema con mayor temperatura absoluta y se absorbe por el sistema con temperatura absoluta menor.⁹

(36)

Como ya definimos que el *sistema más caliente* es el que cede calor y el *más frío* el que absorbe calor, la expresión (36) es equivalente a la afirmación de que un *sistema más caliente tiene una temperatura absoluta mayor que otro más frío*.

4.4. Transferencia pequeña de calor

Las secciones anteriores completan nuestro estudio general de la interacción térmica entre sistemas macroscópicos. Volveremos ahora nuestra atención a algunos casos sencillos especiales que son de particular importancia.

Supóngase que, cuando se coloca un sistema A en contacto térmico con otro, absorbe una cantidad de calor Q que es tan pequeña que:

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0 \quad (37)$$

es decir, de modo que la variación de energía media resultante $\Delta\bar{E} = Q$ de A es pequeña comparada con la energía media \bar{E} de A por encima de su estado fundamental. La temperatura absoluta del sistema A varía entonces en una cantidad despreciable. Realmente, haciendo $E = \bar{E}$, (29) y (33) dan los valores aproximados:

$$\Delta\beta = \frac{\partial\beta}{\partial E} Q \sim -\frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} Q \sim -\frac{\beta}{\bar{E} - E_0} Q$$

Por tanto, la expresión (37) implica que

$$|\Delta\beta| = \left| \frac{\partial\beta}{\partial E} Q \right| \ll \beta \quad (38)$$

Como $T = (k\beta)^{-1}$ o $\ln T = -\ln\beta - \ln k$, resulta en correspondencia que $(\Delta T/T) = -(\Delta\beta/\beta)$, de modo que (38) es equivalente también a

⁹ En el caso excepcional de un sistema de spines, esta consecuencia puede necesitar aclaración, ya que $T \rightarrow \pm \infty$ cuando $\beta \rightarrow 0$. Véase Prob. 4.30.

$$|\Delta T| \ll T \quad (39)$$

Diremos que el valor Q absorbido por un sistema es *pequeño* siempre que (38) sea válida, es decir, siempre que Q sea suficientemente pequeño, de modo que la temperatura absoluta del sistema permanezca esencialmente invariable.

Supongamos que el sistema A absorbe una pequeña cantidad de calor Q . Sus energías inicial y final son entonces, con toda probabilidad, iguales a sus valores medios respectivos \bar{E} y $\bar{E} + Q$. En el proceso de absorber este calor, el número de estados $\Omega(E)$ accesibles a A cambia también. Desarrollando en serie de Taylor se tiene

$$\begin{aligned} \ln \Omega(\bar{E} + Q) - \ln \Omega(\bar{E}) &= \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) Q^2 + \dots \\ &= \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \dots \end{aligned}$$

Pero como el calor absorbido Q se supone que es pequeño, la temperatura absoluta de A permanece esencialmente invariable. Por ello, el término en que aparece $\partial \beta / \partial E$ puede despreciarse de acuerdo con (38). La variación en la cantidad $\ln \Omega$ se reduce entonces simplemente a

$$\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} Q = \beta Q \quad (40)$$

En el proceso de absorber una cantidad de calor Q la entropía $S \equiv k \ln \Omega$ de un sistema a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$ cambia en una cantidad ΔS que es

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

si Q es pequeño

(41)

Subrayamos que, incluso cuando el calor Q es grande en valor absoluto, puede ser todavía relativamente pequeño en el sentido comparativo de (37) o (39), de modo que la relación (41) siga siendo válida. Si el calor absorbido es realmente de valor infinitesimal podemos designarlo por dQ ; la variación de entropía infinitesimal correspondiente es entonces igual a

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

(42)

Obsérvese que el calor dQ es meramente una cantidad infinitesimal. La magnitud dS es, sin embargo, una diferencia real, es decir, una *diferencia* infinitesimal entre las entropías de A en sus macroestados final e inicial.

El valor Q absorbido por un sistema A será siempre muy pequeño en el sentido comparativo de (37) o (39) cuando A se coloque en contacto térmico con otro sistema cualquiera B suficientemente menor que A mismo. Ciertamente, cualquier cantidad de calor Q que A pueda absorber de B es entonces, como máximo, del orden de la energía total de B (por encima de su estado fundamental) y, es, pues, mucho menor que la energía $\bar{E} - E_0$ del mismo A . Se dice que un sistema A actúa como *foco térmico* (o *baño térmico*) respecto a otra serie de sistemas si es suficientemente grande, de modo que su temperatura permanece esencialmente invariable en cualquier interacción térmica con aquellos sistemas. La ecuación (41) es así siempre válida al relacionar la variación de entropía ΔS de un foco térmico con el calor Q absorbido por él.

4.5 Sistema en contacto con un foco térmico

La mayoría de los sistemas que encontramos en la práctica no son aislados, sino que están libres para intercambiar calor con el ambiente. Como uno de estos sistemas es normalmente pequeño comparado con su medio ambiente, constituye un sistema relativamente pequeño en contacto térmico con un foco térmico constituido por los demás sistemas que le rodean. (Por ejemplo, cualquier objeto de una habitación, como una mesa, está en contacto térmico con el foco compuesto por la misma habitación, con sus paredes, suelo y techo, los demás muebles y el aire encerrado). En esta sección consideraremos, por lo tanto, un sistema relativamente pequeño A en contacto con un foco térmico A' y haremos la siguiente pregunta sobre el sistema pequeño A : En condiciones de equilibrio, ¿cuál es la probabilidad P_r de encontrar el sistema A en un estado particular *cualquiera* r de energía E_r ?

Esta cuestión es realmente importante y muy general. Obsérvese que en el contexto presente, A puede ser cualquier sistema que tenga muchísimos menos grados de libertad que el foco térmico A' . Así pues, A podría ser cualquier sistema *macroscópico* relativamente pequeño. (Por ejemplo, puede ser un trozo de cobre sumergido en el agua de un lago que actúa como foco térmico). Por otra parte A puede ser también un sistema *microscópico* dis-

cernible que pueda identificarse claramente ¹⁰. (Por ejemplo, puede ser un átomo situado en un nudo particular de la red de un sólido, siendo el resto de la red el foco térmico).

Para facilitar el recuento de los estados del foco A' imaginemos nuevamente su escala de energía subdividida en intervalos fijos pequeños de valor δE y llamemos $\Omega'(E')$ al número de estados accesibles a A' cuando su energía es igual a E' (es decir, cuando está comprendida entre E' y $E' + \delta E$). (Aquí se supone que δE es muy pequeño comparado con la separación entre los niveles energéticos de A , pero suficientemente grande como para contener muchos estados posibles del foco A'). Es entonces muy sencillo utilizar un razonamiento análogo al de la Sección 4.1 para hallar la probabilidad deseada P_r de que el sistema A esté en su estado r . Aunque el foco puede tener cualquier energía E' , la conservación de la energía aplicada al sistema aislado A^* compuesto por A y A' exige que la energía de A^* tenga un valor constante, por ejemplo E^* . Cuando el sistema A está en su estado r de energía E_r , el foco A' deberá tener entonces una energía

$$E' = E^* - E_r. \quad (43)$$

Pero, cuando A está en este estado definido r , el número de estados accesibles al sistema combinado A^* es simplemente el número de estados $\Omega'(E^* - E_r)$ que son accesibles a A' . Nuestro postulado estadístico fundamental afirma, sin embargo, que el sistema aislado A^* tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. De aquí que la probabilidad de que se presente una situación en la que A esté en el estado r es simplemente proporcional al número de estados accesibles a A^* cuando se sabe que A está en el estado r , es decir,

$$P_r \propto \Omega'(E^* - E_r). \quad (44)$$

Hasta este punto nuestro estudio ha sido completamente general. Hagamos uso ahora del hecho de que A es mucho menor que el foco A' en el sentido de que cualquier energía E_r de interés para nosotros satisface la relación

$$E_r \ll E^*. \quad (45)$$

¹⁰ Esta nota aclaratoria es pertinente porque puede no ser siempre posible, en una descripción cuántica, identificar una partícula determinada entre otras que no sean básicamente indiscernibles.

Podemos entonces hallar una excelente aproximación para (44) desarrollando el logaritmo de variación lenta $\Omega'(E')$ alrededor del valor $E' = E^*$. Análogamente a (40), obtenemos así para el foco térmico A' :

$$\begin{aligned}\ln \Omega'(E^* - E_r) &= \ln \Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] E_r \\ &= \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r.\end{aligned}\quad (46)$$

Aquí hemos escrito,

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] \quad (47)$$

para la derivada calculada a la energía fija $E' = E^*$. Así pues, $\beta = (kT)^{-1}$ es simplemente el parámetro de temperatura constante del *foco térmico* A' .¹¹ Por tanto, de (46) resulta,

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*) e^{-\beta E_r}. \quad (48)$$

Como $\Omega'(E^*)$ es simplemente una constante independiente de r , (44) se reduce entonces sencillamente a

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (49)$$

en donde C es una constante de proporcionalidad independiente de r .

Examinemos el contenido físico de los resultados (44) o (49). Si se sabe que A está en un estado definido r , el foco A' puede estar en uno cualquiera del gran número $\Omega'(E^* - E_r)$ de estados accesibles bajo estas condiciones. Pero el número de estados $\Omega'(E')$ accesibles al foco es normalmente una función rápidamente creciente de su energía E' [es decir, β en (47) es normalmente positivo]. Supóngase entonces que comparamos las probabilidades de hallar el sistema A en dos cualesquiera de sus estados que tengan energías diferentes. Si A está en el estado en que su energía es mayor, la conservación de la energía para el sistema total implica entonces que la energía del foco es correspondientemente menor; de aquí que el número de estados accesibles al foco se reduce notablemente. De acuerdo con ello, la probabilidad de encontrar esta situación es muchísimo menor. La dependencia exponencial de P_r con E_r en (49) expresa meramente el resultado de este razonamiento en términos matemáticos.

¹¹ Para mayor sencillez, no señalamos el símbolo β con una prima.

Ejemplo

Ilustraremos los comentarios anteriores con un ejemplo sencillo. Consideremos un sistema A que tiene diversos niveles energéticos, algunos de los cuales se indican en la parte superior de la Fig. 4.6. Consideremos también el sistema mucho mayor A' cuya escala de energías está subdividida en intervalos de tamaño $\delta E = 1$ unidad y cuyo número de estados $\Omega(E')$ se muestra en función de su energía E' en la parte inferior de la Fig. 4.6. Supongamos que A está en equilibrio térmico con el foco térmico A' y que la energía total E^* del sistema combinado A^* tiene un valor $E^* = 2050$ unidades. Supongamos que A está en el estado particular r en donde su energía $E_r = 10$ unidades.

La energía del foco térmico A' debe ser entonces $E' = 2040$; de

acuerdo con ello A' puede estar en cualquiera de sus 2×10^6 estados posibles. En un conjunto que contiene muchos sistemas aislados A^* compuestos de A y A' , el número de casos en que A se encuentra en el estado r será entonces proporcional a 2×10^6 . Por otra parte, supóngase que A está en el estado particular s en el que su energía $E_s = 16$ unidades. La energía del foco A' debe ser entonces $E' = 2034$; de acuerdo con esto, A' puede estar ahora en una cualquiera de sólo 10^6 estados posibles. En el conjunto de sistemas, el número de casos en que se halla A en el estado s será así proporcional a 10^6 y, en consecuencia, será la mitad del número de casos en donde A está en el estado r de energía inferior.

La probabilidad (49) es un resultado de mucha generalidad y de fundamental importancia en mecánica estadística. El factor exponencial $e^{-\beta E_r}$ se llama *factor de Boltzmann*; la correspondiente función de distribución (49) se conoce como *distribución canónica*. Un conjunto de sistemas en el que todos ellos están en contacto con un foco térmico a temperatura conocida T [es decir, en el que todos ellos están distribuidos entre sus estados de acuerdo con (49)] se llama *conjunto canónico*.

La constante de proporcionalidad C en (49) puede determinarse fácilmente por la condición de normalización de que el sistema debe tener una probabilidad unidad de estar en uno de sus estados, es decir,

$$\sum_r P_r = 1 \quad (50)$$

en donde la suma se extiende a todos los estados posibles de A independientemente de su energía. En virtud de (49) esta condición determina C que ha de ser tal que

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1.$$

De aquí que (49) puede escribirse en la forma explícita

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}. \quad (51)$$

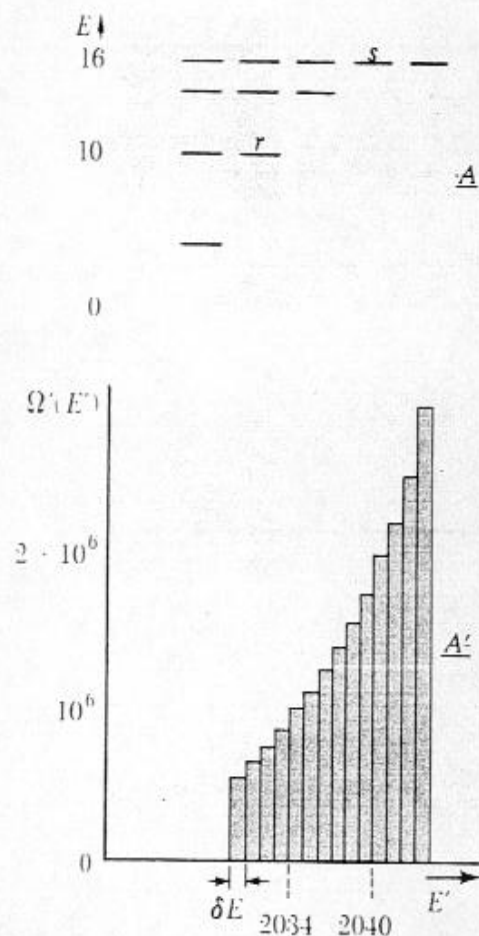


Fig. 4.6 Ilustración esquemática que muestra los estados accesibles a un sistema particular A y a un foco térmico especial (más bien pequeño) A' . El diagrama superior muestra los niveles energéticos correspondientes a algunos estados diferentes de A . El diagrama inferior muestra, para algunos valores de E' , el número de estados $\Omega(E')$ accesibles a A' en función de su energía E' . La energía se mide en función de una unidad arbitraria.

La distribución de probabilidad (49) nos permite calcular muy sencillamente los valores medios de diversos parámetros que caracterizan el sistema A en contacto con un foco térmico a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. Por ejemplo, sea y cualquier magnitud que adquiere el valor y_r en el estado r del sistema A . Entonces el valor medio de y viene dado por

$$\bar{y} \equiv \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (52)$$

en donde la suma se extiende a todos los estados r del sistema A .

Notas relativas al caso de que A sea un sistema macroscópico

El resultado fundamental (49) nos da la probabilidad P_r de hallar a A en un estado particular cualquiera r de energía E_r . La probabilidad $P(E)$ de que A tenga una energía comprendida en un intervalo pequeño, por ejemplo entre E y $E + \delta E$, se obtiene simplemente sumando las probabilidades para todos los estados r cuya energía E_r esté comprendida en el intervalo $E < E_r < E + \delta E$; es decir,

$$P(E) = \sum_r P_r$$

en donde la prima sobre el símbolo sumatorio indica que la suma se extiende únicamente a los estados que tengan energías casi idénticas que estén incluidas dentro de este pequeño intervalo. Pero la probabilidad P_r es entonces, según (49), la misma esencialmente para todos estos estados y resulta ser proporcional a $e^{-\beta E}$. De aquí que la probabilidad $P(E)$ que nos interesa se obtenga simplemente multiplicando {la probabilidad de hallar A en uno cualquiera de estos estados} por {el número $\Omega(E)$ de sus estados en este intervalo de energías}; esto es,

$$P(E) = C \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (53)$$

Cuanto mayor sea el sistema A (aunque muchísimo menor que A'), tanto más rápidamente crece la función $\Omega(E)$ con E . La presencia del factor rápidamente decreciente $e^{-\beta E}$ en (53) origina, por tanto, un máximo del

producto $\Omega(E)e^{-\beta E}$. Este máximo de $P(E)$ es tanto más acusado cuanto mayor sea A , es decir, cuando más rápidamente crezca $\Omega(E)$ con E . Así pues, llegamos de nuevo a las conclusiones obtenidas en la Sección 4.1 para un sistema macroscópico.

Cuando un sistema en contacto con un foco térmico es de tamaño macroscópico, el valor relativo de las fluctuaciones de su energía E es tan extraordinariamente pequeño que su energía es siempre prácticamente igual a su valor medio \bar{E} . Por otra parte, si el sistema se separase del foco térmico y se aislase térmicamente, su energía no podría fluctuar en absoluto. La diferencia entre esta situación y la anterior es, sin embargo, tan pequeña que no tiene importancia prácticamente; en particular, los valores medios de todos los parámetros físicos del sistema (como su presión media o su momento magnético medio) permanecen sin afectar. De aquí que no exista diferencia si se calculan estos valores medios considerando que el sistema macroscópico es un sistema aislado con una energía fija dentro de un intervalo pequeño entre E y $E + \delta E$, o considerándolo que está en contacto térmico con un foco a una temperatura tal que la energía media \bar{E} del sistema es igual a E . Este último punto de vista, sin embargo, hace mucho más fáciles los cálculos. La razón de ello está en que el empleo

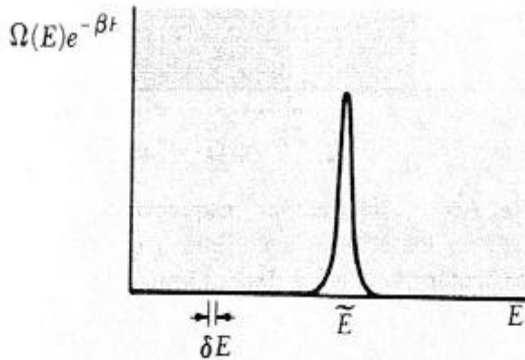


Fig. 4.7 Ilustración esquemática que muestra la variación de la función $\Omega(E)e^{-\beta E}$ con la energía E de un sistema macroscópico en contacto con un foco térmico.



Ludwig Boltzmann

Fig. 4.8 Ludwig Boltzmann (1844-1906). Este físico austriaco, uno de los primeros en el desarrollo de la física estadística, contribuyó en gran manera al desarrollo de la teoría atómica de los gases a la que dio su forma cuantitativa moderna. Su trabajo en 1872 profundizó en la explicación microscópica de la irreversibilidad. Puso también los fundamentos de la mecánica estadística e introdujo la relación básica $S = k \ln \Omega$ que relaciona la entropía con el número de estados accesibles. Las ideas de Boltzmann fueron duramente discutidas por la escuela científica representada por hombres como Ernst Mach (1838-1916) y Wilhelm Ostwald (1853-1932), quienes sostuvieron que la teoría física debía utilizar sólo magnitudes macroscópicas observables y rechazar conceptos puramente hipotéticos como los átomos. Descorazonado, Boltzmann escribió en 1898: "Me doy cuenta de que sólo soy una persona aislada luchando débilmente contra la corriente del tiempo". Padeciendo depresiones cada vez mayores, Boltzmann se suicidó en 1906 poco tiempo antes que el experimento de Perrin sobre el movimiento Browniano (1908) y el de Millikan de la gota de aceite (1909) demostrasen directamente la estructura atómica discreta de la materia. (Fotografía por cortesía del Profesor W. Thirring, Universidad de Viena.)



J. Willard Gibbs

Fig. 4.9 Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Primer físico teórico americano notable, nació y murió en New Haven donde estuvo toda su vida profesional como profesor de la Universidad de Yale. En el año 1870 hizo contribuciones fundamentales a la *termodinámica*, poniendo sus razonamientos macroscópicos en forma analítica de gran aplicación y empleándola para estudiar muchos problemas importantes de física y química. A principio de siglo desarrolló una formulación muy general de la mecánica estadística en función del concepto de los conjuntos. A pesar de las modificaciones llevadas a cabo por la mecánica cuántica, el esquema básico de su formulación es válido todavía y es esencialmente el utilizado para construir nuestro estudio sistemático iniciado en el Cap. 3. El nombre de *Conjunto canónico* se debe a Gibbs. (Fotografía por cortesía de Beinecke Rare Book and Manuscript Library, Yale University.)

de la distribución canónica reduce el cálculo del valor medio a la evaluación de las sumas (52) extendidas a todos los estados sin distinción; así pues, no se requiere la tarea

mucho más difícil de contar el número Ω de estados de un tipo particular que están comprendidos dentro de un intervalo de energía pequeño especificado.

4.6 Paramagnetismo

La distribución canónica puede utilizarse para estudiar un gran número de casos de gran interés físico. Como primera aplicación investiguemos las propiedades magnéticas de una sustancia que contiene N_0 átomos magnéticos por unidad de volumen y que está colocada en un campo magnético externo B . Consideremos el caso particularmente sencillo en que cada átomo magnético tiene spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético asociado μ_0 . En una descripción cuántica el momento magnético de cada átomo puede señalar "hacia arriba" (es decir, paralelo al campo externo) o "hacia abajo" (es decir, antiparalelo al campo). Se dice que la sustancia es *paramagnética* puesto que sus propiedades magnéticas se deben a la orientación de los momentos magnéticos individuales. Supóngase que la sustancia está a una temperatura absoluta T . ¿Cuánto vale entonces $\bar{\mu}$, la componente *media* del momento magnético de uno de sus átomos en el sentido del campo magnético B ?

Supongamos que cada átomo magnético interacciona sólo débilmente con todos los demás átomos de la sustancia. En particular, supongamos que los átomos magnéticos están suficientemente alejados entre sí de modo que puede despreciarse el campo magnético producido en la posición de un átomo magnético por cada uno de sus átomos magnéticos vecinos. Es entonces permisible centrar nuestra atención sobre un solo átomo magnético considerándolo como el sistema pequeño a considerar y referirnos a todos los demás átomos de la sustancia como constituyentes de un foco térmico a la temperatura absoluta T de interés¹².

Cada átomo puede estar en dos estados posibles: el estado (+), en el que su momento magnético señala hacia arriba y el

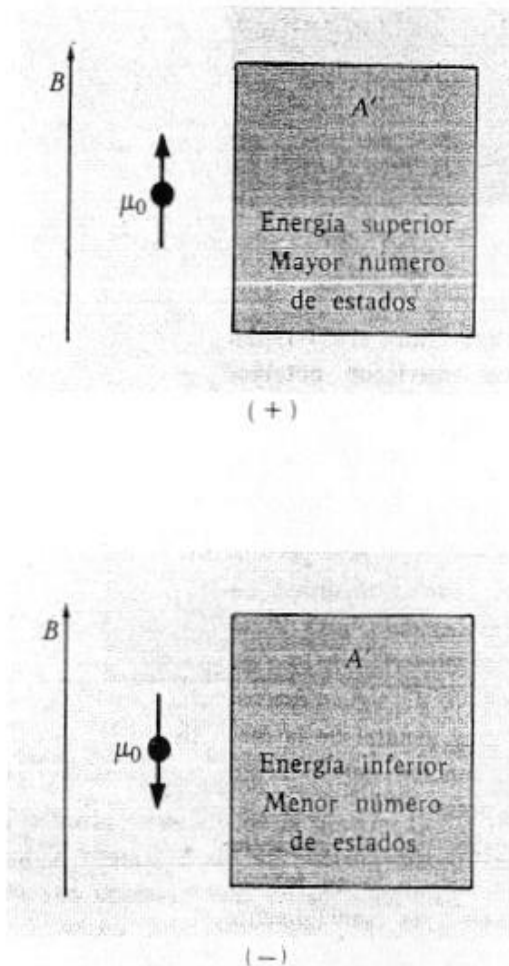


Fig. 4.10 Átomo con spin $\frac{1}{2}$ en contacto térmico con un foco A' . Cuando el momento magnético del átomo señala hacia arriba, su energía es menor en una cantidad $2\mu_0 B$ que cuando señala hacia abajo; de acuerdo con ello, la energía del foco será mayor en una cantidad $2\mu_0 B$, de modo que el foco podrá estar en muchos más estados. Por ello, el caso en que el momento señala hacia arriba se presenta con mayor probabilidad que aquel en que hade señalar hacia abajo.

¹² Esto supone que es posible identificar un solo átomo sin ambigüedad, suposición que se justifica si los átomos están situados en nudos definidos de la red cristalina de un sólido o si forman un gas diluido en donde los átomos están muy separados entre sí. En un gas de átomos idénticos suficientemente concentrado, esta hipótesis no es válida, puesto que los átomos son indiscernibles en una descripción cuántica. Sería entonces necesario adoptar un punto de vista (que es siempre permisible, aunque más complicado), que considera el gas *entero* de átomos como un pequeño sistema macroscópico en contacto con algún foco térmico.

estado (—), en el que el citado momento señala hacia abajo. Estudiaremos sucesivamente ambos estados.

En el estado (+) el momento magnético atómico es paralelo al campo, de modo que $\mu = \mu_0$. La energía magnética correspondiente del átomo es entonces $\epsilon_+ = -\mu_0 B$. La distribución canónica (49) da así para la probabilidad P_+ de hallar el átomo en este estado, el resultado

$$P_+ = C e^{-\beta \epsilon_+} = C e^{\beta \mu_0 B} \quad (54)$$

en donde C es una constante de proporcionalidad y $\beta = (kT)^{-1}$. Este estado es el de menor energía, y por tanto, es el estado en que más probabilidad tiene de hallarse el átomo.

En el estado (—) el momento magnético atómico es antiparalelo al campo, de modo que $\mu = -\mu_0$. La energía correspondiente del átomo es entonces $\epsilon_- = +\mu_0 B$. La probabilidad P_- de hallar el átomo en este estado es, pues,

$$P_- = C e^{-\beta \epsilon_-} = C e^{-\beta \mu_0 B} \quad (55)$$

Este estado es el de mayor energía y, por tanto, es aquel en que se hallará el átomo con menor probabilidad.

La constante C se determina inmediatamente aplicando el requisito de normalización según el cual la probabilidad de hallar el átomo en uno cualquiera de estos estados debe ser la unidad. Así pues,

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}) = 1$$

o bien

$$C = \frac{1}{e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}} \quad (56)$$

Como los átomos se encuentran con más probabilidad en el estado (+), en el que su momento magnético es paralelo al campo \mathbf{B} , el momento magnético *medio* $\bar{\mu}$ debe señalar en el sentido del campo \mathbf{B} . En virtud de (54) y (55) el parámetro significativo que caracteriza la orientación del momento magnético es la magnitud

$$w \equiv \beta \mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{kT} \quad (57)$$

que mide la razón entre la energía $\mu_0 B$ y la energía térmica característica kT . Es evidente que si T es muy grande (es decir, si $w \ll 1$), la probabilidad de que el momento magnético sea paralelo al campo es casi la misma de que sea antiparalelo. En este caso, el momento magnético está orientado casi completamente

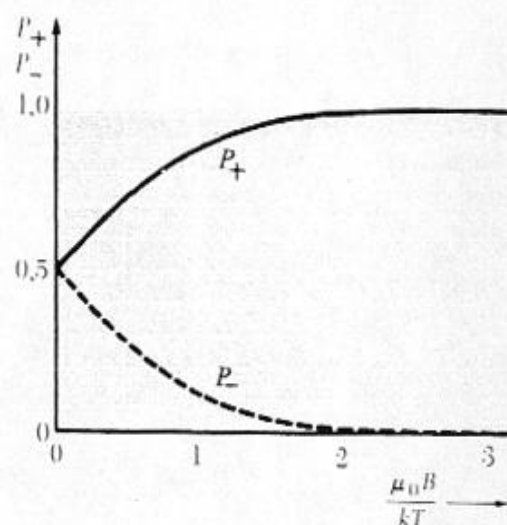


Fig. 4.11 Gráfico que muestra la probabilidad P_+ de que un momento magnético μ_0 señale paralelamente a un campo magnético aplicado B (y la probabilidad P_- de que esté orientado antiparalelamente) cuando la temperatura absoluta es T .

al azar, de modo que $\bar{\mu} \approx 0$. Por otra parte, si T es muy pequeño (es decir, si $w \gg 1$), es mucho más probable que el momento magnético sea paralelo al campo que antiparalelo. En este caso $\bar{\mu} \approx \mu_0$.

Todas estas conclusiones cualitativas pueden hacerse cuantitativas fácilmente mediante el cálculo real del valor medio $\bar{\mu}$. Así se encuentra

$$\bar{\mu} \equiv P_+(\mu_0) + P_-(-\mu_0) = \mu_0 \frac{e^{\beta\mu_0 B} - e^{-\beta\mu_0 B}}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}} \quad (58)$$

Por otra parte, este resultado puede escribirse en la forma

$$\bar{\mu} = \mu_0 \operatorname{tgh} \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \quad (59)$$

en donde hemos utilizado la definición de la tangente hiperbólica

$$\operatorname{tgh} w \equiv \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}} \quad (60)$$

El momento magnético medio por unidad de volumen de la sustancia (es decir, su *imantación*) señala entonces en el sentido del campo magnético. Su valor \bar{M}_0 viene dado simplemente por

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} \quad (61)$$

si existen N_0 momentos magnéticos por unidad de volumen.

Podemos comprobar fácilmente, que $\bar{\mu}$ presenta el comportamiento analizado anteriormente en términos cualitativos. Si $w \ll 1$, entonces $e^w = 1 + w + \dots$ y $e^{-w} = 1 - w + \dots$. De aquí que

$$\text{para } w \ll 1 \quad \operatorname{tgh} w = \frac{(1 + w + \dots) - (1 - w + \dots)}{2} = w$$

Por otra parte, si $w \gg 1$, entonces $e^w \gg e^{-w}$. Por tanto

$$\text{para } w \gg 1, \quad \operatorname{tgh} w = 1$$

La relación (59) predice así el siguiente comportamiento límite,

$$\text{para } \mu_0 B \ll kT \quad \bar{\mu} = \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) = \frac{\mu_0^2 B}{kT} \quad (62)$$

$$\text{para } \mu_0 B \gg kT \quad \bar{\mu} = \mu_0 \quad (63)$$

Cuando $\mu_0 B \ll kT$, el valor de $\bar{\mu}$ es más bien pequeño. Según (62), $\bar{\mu}$ es entonces menor que su máximo valor posible μ_0 en la razón $(\mu_0 B/kT)$. Obsérvese que $\bar{\mu}$ en este límite es simplemente

proporcional al campo magnético B e inversamente proporcional a la temperatura absoluta T . Haciendo uso de (61) y (62), la imantación se reduce entonces a

$$\text{para } \mu_0 B \ll kT \quad \bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} = \frac{N_0 \mu_0^2 B}{kT} \equiv \chi B \quad (64)$$

en donde χ es una constante de proporcionalidad independiente de B . Este parámetro χ se llama *susceptibilidad magnética* de la sustancia¹³. La ecuación (64) proporciona así la siguiente expresión explícita para χ en función de magnitudes microscópicas:

$$\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{kT} \quad (65)$$

El hecho de que χ sea inversamente proporcional a la temperatura absoluta se conoce con el nombre de *ley de Curie*.

Cuando $\mu_0 B \gg kT$, el momento magnético medio $\bar{\mu}$ alcanza su máximo valor posible. En correspondencia, la imantación se reduce a

$$\text{para } \mu_0 B \gg kT \quad \bar{M}_0 = N_0 \mu_0 \quad (66)$$

que es su valor máximo posible (o *saturación*) y es, por tanto, independiente de B y de T . La dependencia completa de la imantación \bar{M}_0 con la temperatura absoluta T y el campo magnético B se muestra en la Fig. 4.12.

4.7 Energía media de un gas ideal

Consideremos un gas de N moléculas idénticas de masa m confinadas dentro de una caja de aristas L_x , L_y , y L_z . Supongamos que el gas está suficientemente diluido, es decir, que el número N de moléculas en el volumen dado $V = L_x L_y L_z$ es suficientemente pequeño, de modo que la separación media entre las moléculas es grande. Entonces se satisfarán las dos condiciones simplificadoras siguientes:

- (1) La energía potencial media de interacción mutua entre las moléculas es muy pequeña comparada con su energía cinética media. (Se dice que el gas es *ideal*.)
- (2) Es permisible que enfoquemos nuestra atención sobre una

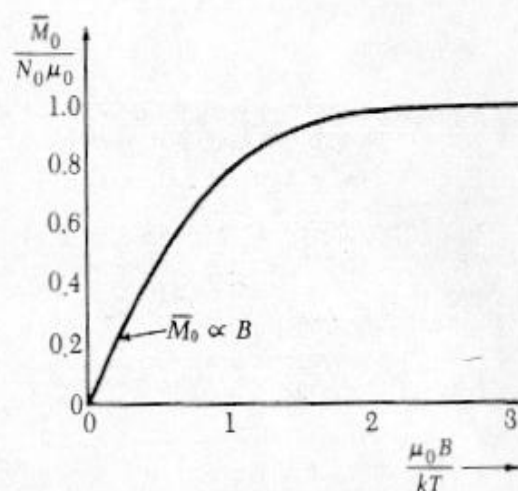


Fig. 4.12 Variación de la imantación \bar{M}_0 con el campo magnético B y la temperatura T en el caso de átomos magnéticos de spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético μ_0 que interaccionan débilmente.

¹³ La susceptibilidad magnética se define convencionalmente en función del campo magnético H de modo que $\chi \equiv M_0/H$. Pero como la concentración N_0 de átomos magnéticos se supone que es pequeña, $H = B$ con excelente aproximación.

molécula particular cualquiera como una entidad que puede ser identificada a pesar de la esencial indiscernibilidad de las moléculas. (Se dice entonces que el gas es *no degenerado*.)¹⁴

Supondremos que el gas está suficientemente diluido de modo que se satisfacen ambas condiciones ¹⁵.

Supóngase que el gas está en equilibrio a una temperatura T . En virtud de la condición (2) podemos enfocar nuestra atención sobre una molécula particular del gas y considerarla como un sistema pequeño en contacto térmico con un gas térmico (a temperatura T) compuesto por todas las demás moléculas del gas. La probabilidad de hallar la molécula en uno cualquiera de sus estados cuánticos r , en donde su energía vale ϵ_r , viene dada entonces simplemente por la distribución canónica (49) o (51); es decir,

$$P_r = \frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}, \text{ en donde } \beta \equiv \frac{1}{kT}. \quad (67)$$

Al calcular la energía ϵ_r de la molécula, la condición (1) nos permite despreciar cualquier energía de interacción con las demás moléculas.

Consideremos, por ejemplo, el caso particularmente simple de un gas *monoatómico* [como el helio (He) o el argón (Ar)], en el que cada molécula se compone de un solo átomo. La energía de una de estas moléculas es entonces sólo su energía cinética. Cada estado cuántico posible r de la molécula viene de acuerdo con esto marcado por algunos valores particulares de los tres números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z\}$ y tiene una energía dada por la ecuación (3.15). Así pues,

$$\epsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (68)$$

¹⁴ Esta última conclusión se basa en el hecho de que la separación media entre las moléculas es grande comparada con la longitud de onda típica de De Broglie de una molécula. Si el caso no es éste, limitaciones cuánticas hacen imposible enfocar nuestra atención sin ambigüedad sobre una molécula particular y resulta esencial un estudio cuántico riguroso de un sistema de partículas indiscernibles. (Se dice entonces que el gas es *degenerado* y se describe por las estadísticas de Bose-Einstein o Fermi-Dirac.)

¹⁵ La condición (2) se satisface prácticamente por todos los gases ordinarios; el alcance de su validez se examinará más cuantitativamente al final de la Sección 6.3. Cuando un gas tiende a estar menos diluido, en general deja de ser válida primeramente la condición (1) antes de que deje de cumplirse la condición (2). Si la interacción entre moléculas es muy pequeña, sin embargo, un gas puede satisfacer la condición (1) de modo que resulte ser ideal, pero no cumplir la condición (2).

La probabilidad de hallar la molécula en cualquiera de estos estados viene dada, por consiguiente, por (67).

Por otra parte, consideremos el caso de un gas *poliatómico* [como el oxígeno (O_2), el nitrógeno (N_2) o el metano (CH_4)] en el que cada molécula está compuesta por dos o más átomos. La energía ϵ de cada molécula viene dada entonces por

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon^{(i)}. \quad (69)$$

En esta fórmula $\epsilon^{(k)}$ es la energía cinética de traslación del centro de masas de la molécula, mientras que $\epsilon^{(i)}$ es la energía intramolecular asociada con la rotación y vibración de los átomos respecto al centro de masas. Como este centro de masas se mueve como una partícula simple que posee la masa de la molécula, el estado de movimiento de traslación de la molécula está especificado de nuevo por la serie de tres números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z\}$ y su energía cinética de traslación $\epsilon^{(k)}$ viene dada de nuevo por (68). El estado de movimiento intramolecular está especificado por uno o más números cuánticos distintos (a los que designaremos colectivamente por n_i) que describen el estado de movimiento de rotación y vibración de los átomos en la molécula; la energía $\epsilon^{(i)}$ depende entonces de los n_i . Se especifica entonces un estado particular r de la molécula mediante los valores específicos de los números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z; n_i\}$ y tiene una energía correspondiente ϵ_r dada por

$$\epsilon_r = \epsilon^{(k)}(n_x, n_y, n_z) + \epsilon^{(i)}(n_i). \quad (70)$$

Obsérvese que el movimiento de traslación de la molécula se ve afectado por la presencia de las paredes que limitan el recipiente; por ello $\epsilon^{(k)}$ depende de las dimensiones L_x, L_y, L_z del mismo, como vimos explícitamente en (68). Por otra parte, el movimiento intramolecular de los átomos respecto al centro de masas molecular *no* depende de las dimensiones del recipiente; de aquí que $\epsilon^{(i)}$ sea independiente de estas dimensiones, es decir,

$$\epsilon^{(i)} \text{ es independiente de } L_x, L_y, L_z. \quad (71)$$

Cálculo de la energía media

Si una molécula se encuentra con probabilidad P_r en un estado r de energía ϵ_r , su energía media vendrá dada entonces simplemente por

$$\bar{\epsilon} = \sum_r P_r \epsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (72)$$

en donde hemos utilizado (67) y en donde las sumas se extienden a todos los estados r posibles de la molécula. La relación (72) puede simplificarse considerablemente observando que la suma del numerador puede expresarse fácilmente en función de la suma del denominador. Así, podemos escribir,

$$\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \epsilon_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)$$

en donde hemos hecho uso del hecho de que la derivada de una suma de términos es igual a la suma de las derivadas de estos términos. Sustituyendo el denominador de (72) por la abreviatura recomendada.

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \quad (73)$$

la relación (72) se reduce entonces a

$$\bar{\epsilon} = \frac{- \frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

o bien

$$\boxed{\bar{\epsilon} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad (74)$$

El cálculo de la energía media $\bar{\epsilon}$ exige así únicamente la evaluación de la suma Z de (73). (La suma Z extendida a todos los estados de la molécula se denomina *función de partición* de la molécula).

En el caso de un gas monoatómico, los niveles energéticos vienen dados por (68), y la suma Z de (73) se transforma en¹⁶

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[- \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \quad (75)$$

en donde la suma triple se extiende a todos los valores posibles de n_x , n_y , y n_z [comprendiendo cada uno de ellos todos los valores enteros desde 1 a ∞ de acuerdo con (3.14)]. Pero la función ex-

¹⁶ Para evitar la larga expresión en el exponente que estaría abrumando a la letra e , emplearemos la notación muy corriente $\exp u \equiv e^u$ para designar la función exponencial.

ponencial puede reducirse inmediatamente a un simple producto de exponenciales, es decir,

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \\ = \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \end{aligned}$$

Aquí n_x aparece sólo en el primer factor, n_y únicamente en el segundo y n_z únicamente en el tercero. Por ello, la suma (75) se reduce a un producto sencillo, o sea

$$Z = Z_x Z_y Z_z \quad (76)$$

en donde

$$Z_x \equiv \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \quad (77a)$$

$$Z_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \quad (77b)$$

$$Z_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \quad (77c)$$

Únicamente hay que calcular una suma típica como la Z_x . Esto se hace fácilmente si observamos que para cualquier recipiente en el que L_x es de tamaño macroscópico, el coeficiente de n_x^2 en (77a) es muy pequeño, a no ser que β sea extraordinariamente grande (es decir, a no ser que T sea muy pequeño). Como los términos sucesivos de la suma difieren así sólo muy ligeramente de valor, puede reemplazarse esta suma con excelente aproximación por una integral. Considerando cada término de la suma como una función de n_x (considerado como una variable continua definida también para valores no enteros), la suma Z_x se transforma en

$$\begin{aligned} Z_x &= \int_{1/2}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x \\ &= \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{L_x}{\pi \hbar} \right) \int_0^{\infty} \exp[-u^2] du \end{aligned} \quad (78)$$

$$\text{en donde} \quad u \equiv \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi \hbar}{L_x} \right) n_x \quad (79)$$

$$\text{o bien} \quad n_x = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{L_x}{\pi \hbar} \right) u$$

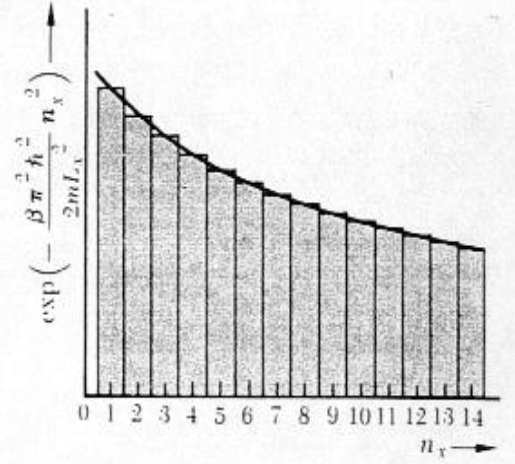


Fig. 4.13 Diagrama esquemático que ilustra la sustitución de una suma correspondiente a valores enteros de n_x (la suma es igual al área encerrada dentro de los rectángulos) por una integral de valores continuos de n_x (la integral es igual al área encerrada bajo la curva).

El límite inferior de la última integral de (78) se ha puesto igual a cero sin error apreciable ya que el coeficiente de n_z en (79) es extraordinariamente pequeño. La última integral definida de (78) es simplemente igual a una constante, de modo que (78) es de la forma

$$Z_z = b \frac{L_z}{\beta^{1/2}} \quad (80)$$

en donde b es una constante en la que interviene la masa de la molécula¹⁷. Las expresiones correspondientes de Z_y y Z_x son, naturalmente, análogas a (80). De aquí que (76) valga,

$$Z = \left(b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}\right) \left(b \frac{L_y}{\beta^{1/2}}\right) \left(b \frac{L_z}{\beta^{1/2}}\right)$$

$$\text{o bien} \quad Z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}, \quad \text{en donde } V \equiv L_x L_y L_z \quad (81)$$

es el volumen de la caja. En correspondencia, se obtiene

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b. \quad (82)$$

Nuestro cálculo está ahora esencialmente completo. Verdaderamente, (74) da para la energía media $\bar{\epsilon}$ de una molécula el resultado

$$\bar{\epsilon} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \left(- \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\beta} \right)$$

Hemos llegado así a la conclusión importante de que

$$\begin{array}{c} \text{para una molécula monoatómica} \\ \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \end{array} \quad (83)$$

La energía cinética media de una molécula es, pues, independiente del tamaño del recipiente y es simplemente proporcional a la temperatura absoluta T del gas.

Si las moléculas del gas no son monoatómicas, la expresión aditiva (69) da para la energía media de una molécula el resultado

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}^{(k)} + \bar{\epsilon}^{(i)} = \frac{3}{2} kT + \bar{\epsilon}^{(i)}(T) \quad (84)$$

puesto que la energía cinética media de traslación $\bar{\epsilon}^{(k)}$ del centro de masas viene dada nuevamente por (83). La energía intramole-

¹⁷ Aunque no tenga especial importancia, señalaremos que esta última integral de (78) tiene, según (M.21), el valor $\sqrt{\pi}/2$; así pues, $b = (m/2\pi)^{1/2} \hbar^{-1}$

cular media $\bar{\epsilon}^{(i)}$ es, según (71), independiente de las dimensiones del recipiente y, por ello, será únicamente función de la temperatura absoluta T .

Como el gas es ideal, la interacción entre las moléculas es despreciable y la energía media total \bar{E} es simplemente igual a la suma de las energías medias de las N moléculas individuales. Así tenemos

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} \quad (85)$$

Incluso en el caso más general, la energía media de un gas ideal es independiente de las dimensiones del recipiente y es sólo función de la temperatura, es decir,

para un gas ideal

$$\bar{E} = \bar{E}(T)$$

independiente de las dimensiones del recipiente.

(86)

Este resultado es físicamente plausible. La energía cinética de traslación y la energía intramolecular de una molécula no dependen de la separación entre las moléculas. Por ello, una variación de las dimensiones del recipiente (a temperatura fija T) deja a estas energías sin variación, de modo que \bar{E} queda sin afectar. Si el gas no fuera ideal, esta conclusión no seguiría siendo válida. Ciertamente, si el gas es suficientemente denso, la separación media entre las moléculas es bastante pequeña, de modo que su energía potencial media de interacción mutua es apreciable. Una variación de las dimensiones del recipiente (a la temperatura fija T) da como resultado una variación de la separación media de las moléculas; en correspondencia, influye en su energía *potencial* intermolecular media que está incluida en la energía media total \bar{E} del gas.

4.8. Presión media de un gas ideal

Experimentalmente es muy fácil medir la presión media (es decir, la fuerza media por unidad de área) ejercida por un gas sobre las paredes del recipiente en el que está encerrado. Por ello, es de particular interés calcular la presión media ejercida por un gas ideal. Llamemos F a la fuerza ejercida por una sola molécula en la dirección x sobre la pared de la derecha (es decir, la pared $x = L_x$) de la caja que contiene el gas. Llamemos F_r al valor de esta fuerza cuando la molécula está en un estado cuántico particular r en donde su energía es ϵ_r . La fuerza F_r puede

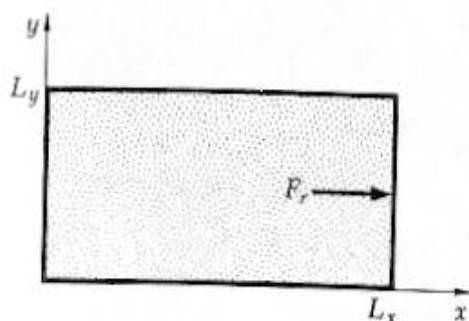


Fig. 4.14 Caja conteniendo un gas ideal. Una molécula en un estado dado r ejerce sobre la pared derecha de la caja una fuerza F_r en la dirección x .

relacionarse fácilmente con la energía ϵ_r . Supongamos que la pared de la derecha se desplaza muy lentamente hacia la derecha una cantidad dL_x . En este proceso la molécula realizará sobre la pared una cantidad de trabajo $F_r dL_x$ que debe ser igual a la disminución $-d\epsilon_r$ de la energía de la molécula. De aquí que

$$F_r dL_x = -d\epsilon_r$$

o bien

$$F_r = -\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \quad (87)$$

Se ha escrito el signo de derivada parcial para indicar que las otras dimensiones L_y y L_z se supone que permanecen constantes en el razonamiento que conduce a (87).

La fuerza *media* F ejercida por una molécula sobre la pared se obtiene promediando la fuerza F_r para todos los estados r posibles de la molécula. Así pues,

$$F = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \left(-\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \right)}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (88)$$

en donde hemos utilizado la expresión (67) para la probabilidad P_r de hallar la molécula en cualquier estado r . La relación (88) puede simplificarse ya que la suma del numerador puede expresarse de nuevo en función de la suma del denominador. Por tanto, el numerador puede escribirse

$$\begin{aligned} -\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} &= -\sum_r \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial L_x} (e^{-\beta \epsilon_r}) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right) \end{aligned}$$

Haciendo uso nuevamente de la abreviatura Z de (73), la expresión (88) se transforma en

$$F = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial L_x}}{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial L_x}$$

o bien

$$F = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} \quad (89)$$

Esta relación general puede aplicarse ahora al resultado (82) ya obtenido para $\ln Z$ en el caso de una molécula monoatómica. Recordando que $V = L_x L_y L_z$, la derivada parcial da inmediata-

mente
$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}$$

o bien
$$\boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}} \quad (90)$$

Si la molécula no es monoatómica, la expresión (87) para la fuerza F_r se reduce según (70) a

$$F_r = - \frac{\partial}{\partial L_x} [\epsilon_r^{(k)} + \epsilon_r^{(i)}] = - \frac{\partial \epsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}$$

Aquí hemos hecho uso del hecho, señalado en (71), de que la energía intramolecular $\epsilon^{(i)}$ no depende de la dimensión L_x de la caja. Por ello, la fuerza F_r es calculable a partir de la energía de traslación. El cálculo precedente, basado en esta energía de traslación, sigue siendo igualmente válido para una molécula poliatómica. La expresión (90) para \bar{F} es, de acuerdo con esto, un resultado completamente general.

Como el gas es ideal, las moléculas se mueven sin influirse apreciablemente entre sí. Por tanto, la fuerza normal media *total* (es decir, la fuerza en la dirección x) ejercida sobre la pared de la derecha por todas las moléculas del gas se obtendrá simplemente multiplicando {la fuerza media \bar{F} ejercida por una molécula} por {el número total N de moléculas del gas}. Dividiendo este resultado por el área $L_y L_z$ de la pared se obtiene entonces la presión media \bar{p} ejercida por el gas sobre la misma. La relación (90) conduce así al resultado

$$\bar{p} = \frac{N\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{kT}{L_x} = \frac{N}{V} kT$$

De aquí que

$$\boxed{\bar{p}V = NkT} \quad (91)$$

o bien

$$\boxed{\bar{p} = nkT} \quad (92)$$

en donde $V = L_x L_y L_z$ es el volumen del recipiente y $n \equiv N/V$ es el número de moléculas por unidad de volumen. Obsérvese que la expresión (92) no hace referencia específica a la pared concreta que se consideró para el cálculo. Este daría, por ello, el

mismo resultado para la presión media \bar{p} ejercida sobre *cualquier* pared.^{18, 19}

Discusión

Las importantes relaciones (91) y (92) pueden expresarse de otra forma equivalente. El número total N de moléculas se deduce así normalmente a partir de mediciones macroscópicas del número ν de moles de gas presentes en el recipiente. Como el número de moléculas por mol es, por definición, igual al número de Avogadro N_a , se sigue que $N = \nu N_a$. Por ello, (91) puede escribirse también en la forma

$$\bar{p}V = \nu RT \quad (93)$$

en donde hemos introducido una nueva constante R , llamada *constante universal de los gases*, definida por la relación

$$R \equiv N_a k \quad (94)$$

La ecuación que relaciona la presión, el volumen y la temperatura absoluta de una sustancia en equilibrio se denomina *ecuación de estado* de la misma. Así pues, las tres (91), (92) y (93) son formas diferentes de la ecuación de estado de un gas ideal. Esta ecuación de estado, que hemos deducido basados en nuestra teoría, hace varias predicciones importantes.

1) Si una cantidad dada de un gas, suficientemente diluida para que se considere ideal, se mantiene a temperatura constante, resulta de (91) que:

$$\bar{p}V = \text{constante}$$

¹⁸ Realmente, un análisis elemental (y completamente macroscópico) de las fuerzas de un fluido en equilibrio mecánico demuestra que la presión sobre cualquier elemento de área debe ser la misma en todos los puntos del fluido (si se desprecia la gravedad) y debe ser independiente de la orientación espacial de este elemento de área.

¹⁹ Nota relativa a las Secciones 4.7 y 4.8:

Aunque nuestros cálculos de la presión y energía media se han realizado para un gas confinado dentro de un recipiente con la forma sencilla de paralelepípedo, todos los resultados son totalmente generales e independientes de la forma del recipiente. La razón física de ello es la siguiente: A cualquier temperatura ordinaria, la cantidad de movimiento de una partícula es tan grande que su longitud de onda de De Broglie es despreciablemente pequeña comparada con las dimensiones de cualquier recipiente macroscópico. Prácticamente, todas las regiones del interior del recipiente están alejadas en muchas longitudes de onda de sus propias paredes. De acuerdo con ello, la naturaleza de las funciones de onda posibles que pueden existir en dichas regiones es totalmente insensible a las condiciones límites detalladas, impuestas a las paredes, o a los detalles en que intervenga la forma precisa de estas paredes.

es decir, la presión debe ser inversamente proporcional al volumen. Este resultado fue descubierto experimentalmente por Boyle en 1662 (mucho antes del desarrollo de la teoría atómica de la materia) y se llama por ello *ley de Boyle*.

2) Si una cantidad determinada de gas, suficientemente diluido para ser ideal, se mantiene a volumen constante, la presión media es proporcional a la temperatura absoluta. Este resultado puede explotarse de modo conveniente, como veremos en el capítulo siguiente, como método para medir la temperatura absoluta.

3) La ecuación de estado (91) depende únicamente del número de moléculas, pero no hace referencia a la naturaleza de las mismas. De aquí que la ecuación de estado debe ser la misma para *cualquier gas* (sea éste He, H₂, N₂, O₂, CH₄, etc.), en tanto que está suficientemente diluido como para ser ideal. Esta predicción puede comprobarse experimentalmente y se verifica muy bien.

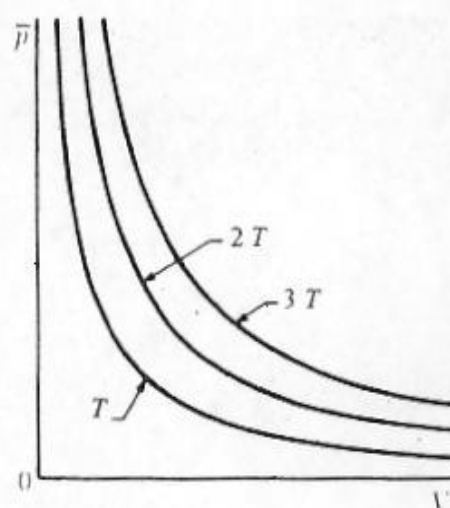


Fig. 4.15 Variación de la presión media \bar{p} de un gas ideal con su volumen V a la temperatura absoluta T , $2T$ y $3T$.

Resumen de definiciones

Temperatura absoluta La temperatura absoluta T de un sistema macroscópico [o su parámetro relacionado $\beta = (kT)^{-1}$] se define por

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

en donde $\Omega(E)$ es el número de estados accesibles al sistema en un pequeño intervalo de energía comprendida entre E y $E + \delta E$, y donde k es una constante escogida por convenio y llamada constante de Boltzmann.

Entropía La entropía S de un sistema se define en función del número Ω de estados que le son accesibles por la relación

$$S \equiv k \ln \Omega$$

La entropía proporciona así una medida logarítmica del grado de aleatoriedad del sistema.

Termómetro Sistema macroscópico relativamente pequeño dispuesto de modo que sólo varía uno de sus parámetros macroscópicos cuando el sistema gana o pierde energía como resultado de una interacción térmica.

Parámetro termométrico El parámetro macroscópico de un termómetro.

Temperatura de un sistema respecto a un termómetro dado Valor del parámetro termométrico particular de este termómetro cuando está en equilibrio térmico con el sistema.

Foco térmico Sistema macroscópico que es suficientemente grande respecto a un grupo de otros sistemas en consideración, de modo que su temperatura permanece constante esencialmente en cualquier interacción térmica con ellos.

Factor de Boltzmann El factor $e^{-\beta E}$ en donde β está relacionado con la temperatura absoluta T por $\beta \equiv (kT)^{-1}$ y en donde E representa la energía.

Distribución canónica Distribución de probabilidad, de acuerdo con la cual la probabilidad P_r de hallar un sistema en un estado r de energía E_r viene dado por

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}$$

en donde $\beta = (kT)^{-1}$ es el parámetro de temperatura absoluta del foco térmico con el que está en equilibrio el sistema.

Gas ideal Gas en el que la energía de interacción entre las moléculas es casi despreciable comparada con su energía cinética.

Gas no degenerado Gas suficientemente diluido, de modo que la separación media entre las moléculas es grande comparada con la longitud de onda media de De Broglie de una molécula.

Ecuación de estado Relación que enlaza el volumen, la presión media y la temperatura absoluta de un sistema macroscópico determinado.

Relaciones importantes

Definición de temperatura absoluta:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \quad (\text{i})$$

Definición de entropía:

$$S \equiv k \ln \Omega. \quad (\text{ii})$$

Aumento de entropía de un sistema a temperatura absoluta T cuando absorbe una cantidad de calor pequeña dQ :

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (\text{iii})$$

Distribución canónica para un sistema en equilibrio térmico con un foco térmico a temperatura absoluta T :

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \quad (\text{iv})$$

Ecuación de estado de un gas ideal no degenerado:

$$\bar{p} = nkT. \quad (\text{v})$$

Sugerencias para lecturas complementarias

Los textos siguientes presentan unas deducciones diferentes de algunos de los resultados de este capítulo:

- C. W. Sherwin, *Basic Concepts of Physics*, secs. 7.3-7.5 (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1961).
- G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics*, caps. 2 y 3 (Oxford University Press, Oxford, 1949).
- F. C. Andrews, *Equilibrium Statistical Mechanics*, secs 6-8 (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963).

Notas biográficas e históricas:

- H. Thirring, "Ludwig Boltzmann", *J. of Chemical Education*, p. 298 (junio 1952).
- E. Broda, *Ludwig Boltzmann; Mensch, Physiker, Philosoph* (Franz Deuticke, Viena, 1955). En alemán.
- L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*. Traducido por S. G. Brush (University of California Press, Berkeley, 1964). La introducción escrita por Brush describe brevemente el desarrollo histórico de la teoría de la materia en función de conceptos atómicos.

- B. A. Leeburger, *Josiah Willard Gibbs, American Theoretical Physicist* (Franklin Watts, Inc., New York, 1963).
 L. P. Wheeler, *Josiah Willard Gibbs, the History of a Great Mind* (Yale University Press, New York, 1951; en rústica, ed., 1962).
 M. Rukeyser, *Willard Gibbs* (Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1942).

Problemas

4.1 Ejemplo de termómetro peculiar

La densidad del alcohol, como la de la mayoría de sustancias, disminuye cuando aumenta la temperatura absoluta. Las propiedades del agua son, sin embargo, poco corrientes. Cuando la temperatura absoluta aumenta a partir de la temperatura de fusión del agua (es decir, a la que el hielo se transforma en agua), su densidad aumenta al principio y luego, después de pasar por un máximo, disminuye.

Supóngase que un termómetro ordinario, del tipo constituido por una columna líquida dentro de un tubo de vidrio, se llena con agua coloreada en lugar del alcohol coloreado que se utiliza normalmente. La temperatura θ indicada por este tipo de termómetro se considera que viene dada, como es normal, por la longitud de la columna líquida. Supongamos que este termómetro, cuando se coloca en contacto con dos sistemas A y B , indica que tienen temperaturas respectivas θ_A y θ_B .

a) Supóngase que la temperatura θ_A del sistema A es mayor (más alta) que la temperatura θ_B del sistema B . ¿Se puede llegar forzosamente a la conclusión de que pasará calor del sistema A al B cuando se pongan en contacto térmico entre sí ambos sistemas?

b) Supóngase que se halla que las temperaturas θ_A y θ_B de los dos sistemas son iguales. ¿Se puede llegar necesariamente a la conclusión de que no pasará calor del sistema A al B cuando se pongan en contacto térmico entre sí ambos sistemas?

4.2 Valor de kT a la temperatura ambiente

Un mol de cualquier gas a la temperatura ambiente y presión atmosférica (10^6 dinas/m²) ocupa, según se determina experimentalmente, un volumen de 24 litros (es decir, 24×10^3 cm³) aproximadamente. Emplear este resultado para estimar el valor de kT a la temperatura ambiente. Expresar la respuesta en ergs y electrón-volts (1 electrón-volt = $1,60 \times 10^{-12}$ erg).

4.3 Variación real del número de estados con la energía

Considérese cualquier sistema macroscópico a la temperatura ambiente.

a) Hacer uso de la definición de temperatura absoluta para hallar el porcentaje de aumento del número de estados accesibles a dicho sistema cuando su energía se aumenta en 10^{-3} electrón-volt.

b) Supóngase que dicho sistema absorbe un solo fotón de luz visible (con una longitud de onda de 5×10^{-5} cm). ¿En qué factor aumenta el número de estados accesibles al sistema como resultado de la absorción?

4.4 Obtención de polarización del spin atómico

Considérese una sustancia que contiene átomos magnéticos con spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético μ_0 . Como este momento se debe a un electrón no

apareado, es del orden de un magnetón de Bhor, es decir, $\mu_0 \approx 10^{-20}$ erg/gauss. Con objeto de realizar experiencias de difusión con átomos cuyos spines estén preferentemente polarizados en una dirección dada, se puede aplicar un campo magnético grande B y enfriar la sustancia a una temperatura absoluta suficientemente baja para conseguir una polarización apreciable.

El campo magnético más intenso que puede obtenerse en el laboratorio es de alrededor de 50 000 gauss. Hallar la temperatura absoluta T que debe alcanzarse para que el número de momentos atómicos que señalen en el mismo sentido que el campo sea por lo menos tres veces mayor que el número de momentos que señalan en sentido opuesto. Expresar la respuesta en función de la razón T/T_a , en donde T_a es la temperatura ambiente.

4.5 Método propuesto para producir blancos de protones polarizados

En la investigación en física nuclear y partículas elementales, es de gran interés la realización de experimentos de difusión sobre blancos compuestos de protones cuyos spines están polarizados preferentemente en una dirección dada. Cada protón tiene un spin $\frac{1}{2}$ y un momento magnético $\mu_0 = 1,4 \times 10^{-23}$ erg/gauss. Supóngase que se intenta aplicar el método del problema precedente tomando una muestra de parafina (que contiene muchos protones), aplicándole un campo magnético de 50 000 gauss y enfriando la muestra hasta una temperatura absoluta muy baja T . ¿Cuál debe ser el valor de esta temperatura para que, una vez alcanzado el equilibrio, el número de momentos de protones señalando en el sentido del campo sea al menos 3 veces mayor que el número de momentos que señalan hacia abajo? Expresar de nuevo la respuesta en función de la razón T/T_a , en donde T_a es la temperatura ambiente.

4.6 Absorción por resonancia magnética nuclear

Se coloca una muestra de agua en un campo magnético externo B . Cada protón de la molécula H_2O tiene un spin nuclear $\frac{1}{2}$ y un pequeño momento magnético μ_0 . Como cada protón puede señalar "hacia arriba" o "hacia abajo" puede estar en uno de los dos estados posibles de energías respectivas $\mp \mu_0 B$. Supóngase que se aplica un campo magnético de radio frecuencia ν que satisface la condición de resonancia $h\nu = 2\mu_0 B$, en donde $2\mu_0 B$ es la diferencia de energía entre estos dos estados de los protones y h es la constante de Planck. Entonces el campo de radiación produce transiciones entre estos dos estados, haciendo que los protones pasen del estado "hacia arriba" al estado "hacia abajo", o viceversa, con la misma probabilidad. La potencia neta absorbida por los protones del campo de radiación es, por tanto, proporcional a la *diferencia* entre los números de protones de ambos estados.

Suponer que los protones permanecen siempre muy próximos al equilibrio a la temperatura absoluta T del agua. ¿Cómo depende la potencia absorbida de la temperatura T ? Hacer uso de la aproximación que se basa en el hecho de que μ_0 es tan pequeño que $\mu_0 B \ll kT$.

4.7 Número relativo de átomos en un experimento con haces atómicos

Las medidas de precisión de los momentos magnéticos de los electrones fueron fundamentales para llegar a la moderna comprensión de la

teoría cuántica del campo electromagnético. El primero de estos experimentos de precisión, realizados por Kusch y Foley [*Physical Review* **74**, 250 (1948)] se basaba en una comparación entre los momentos magnéticos totales medidos de átomos de galio (Ga) en dos clases diferentes de estados, conocidos (según la notación espectroscópica standard) como los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$, respectivamente. Los estados $^2P_{1/2}$ son los de menor energía del átomo. (Existen *dos* de estos estados con la misma energía; corresponden a las dos orientaciones espaciales posibles del momento angular total del átomo en esta clase de estados.) Los estados $^2P_{3/2}$ tienen una energía mayor que los estados $^2P_{1/2}$ en una cantidad conocida exactamente mediante mediciones espectroscópicas y es igual a 0,102 electrón-volt. (Existen *cuatro* de estos estados con la misma energía; corresponden de nuevo a las cuatro orientaciones espaciales posibles del momento angular total del átomo en esta clase de estados.)

Para llevar a cabo la analogía deseada, debe ser comparable el número de átomos en los estados $^2P_{3/2}$ con el número de átomos en los estados $^2P_{1/2}$. Los átomos pueden obtenerse calentando galio en un horno a una temperatura absoluta elevada T . Un pequeño orificio en la pared del horno permite entonces que escapen algunos átomos a un espacio exterior en el que se ha hecho el vacío y donde constituyen un *haz atómico* sobre el que se realizan las mediciones.

a) Suponer que la temperatura absoluta T del horno es $3 T_a$, siendo T_a la temperatura ambiente. ¿Cuál es entonces la proporción de los átomos de galio del haz que están en los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$, respectivamente?

b) La temperatura más elevada que puede obtenerse de un modo conveniente en uno de estos hornos es $6 T_a$ aproximadamente. ¿Cuál es entonces la proporción de átomos de galio en los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$ respectivamente? ¿Es adecuada esta proporción para realizar con éxito el experimento?

4.8 Energía media de un sistema con dos niveles discretos de energía

Un sistema se compone de N partículas que interaccionan débilmente entre sí y que pueden estar en uno de los dos estados cualesquiera de energías ϵ_1 y ϵ_2 , siendo $\epsilon_1 < \epsilon_2$.

a) Sin cálculos explícitos, hacer una representación gráfica cualitativa de la energía media E del sistema en función de su temperatura absoluta T . ¿Cuánto vale E en el límite de temperaturas muy altas y muy bajas? ¿Alrededor de qué temperatura cambia E de su valor límite a baja temperatura, a su valor límite a alta temperatura?

b) Hallar una expresión explícita para la energía media de este sistema. Comprobar que esta expresión presenta la dependencia con la temperatura establecida cualitativamente en a).

4.9 Propiedades elásticas del caucho

Una cinta de goma mantenida a una temperatura absoluta T se sujeta por un extremo a una clavija; del otro extremo cuelga un peso w . Suponer el siguiente modelo microscópico sencillo para la cinta de goma: una cadena de polímeros formada por N segmentos enlazados por sus extremos; cada uno de estos segmentos tiene una longitud a y puede orientarse paralela o antiparalelamente a la dirección vertical. Hallar una expresión para la longitud media resultante L de la cinta de goma en

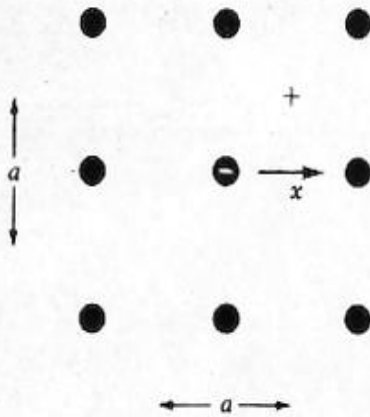


Fig. 4.16 Átomos de impurezas en la red cristalina de un sólido.

función de w . (Despreciar las energías cinéticas y pesos de los propios segmentos o cualquier interacción entre ellos.)

4.10 Polarización debida a átomos de impurezas en un sólido

A continuación se describe un modelo simple bidimensional de un fenómeno de interés físico real. Un sólido a la temperatura absoluta T contiene N_0 iones cargados de una impureza por unidad de volumen, que están remplazando a algunos de los átomos ordinarios del sólido. El sólido en su totalidad, es, naturalmente, eléctricamente neutro. Esto es debido a que cada ion negativo con carga $-e$ tiene en su proximidad un ion positivo con carga $+e$. El ion positivo es pequeño y, por ello, puede moverse libremente entre los nudos de la red. En ausencia de un campo eléctrico externo se encontrará, por tanto, con la misma probabilidad en una cualquiera de las cuatro posiciones equidistantes que rodean al ion negativo estacionario. (Véase Fig. 4.16; el espaciado de la red es a .)

Si se aplica un campo eléctrico pequeño \mathcal{E} en el sentido de las x , calcular la polarización eléctrica, es decir, el momento dipolar eléctrico medio por unidad de volumen en el sentido de las x .

4.11 Mínimo de la "energía libre" de un sistema en contacto con su foco térmico

Cuando se ponen en contacto térmico dos sistemas A y A' , su entropía total tiende a aumentar de acuerdo con la relación (20), es decir,

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0. \quad (i)$$

La situación de equilibrio que se alcanza finalmente cuando el sistema A ha absorbido cierta cantidad de calor $Q = \Delta \bar{E}$, corresponde así a aquella en la que la entropía total $S + S'$ del sistema aislado compuesto es máxima.

Supóngase ahora que A es pequeño comparado con A' , de modo que A' actúa como foco térmico a cierta temperatura absoluta constante T' . La variación de entropía $\Delta S'$ de A puede expresarse entonces con gran sencillez en función de $\Delta \bar{E}$ y T' . Demostrar que (i) implica en este caso que la magnitud $F \equiv \bar{E} - T'S$ tiende a disminuir y llega a ser mínima en la situación de equilibrio. (La función F se denomina *energía libre de Helmholtz* del sistema A a la temperatura constante T' .)

4.12 Compresión cuasi-estática de un gas

Consideremos un gas ideal térmicamente aislado de partículas contenidas en un recipiente de volumen V . El gas está inicialmente a cierta temperatura absoluta T . Suponer ahora que se reduce muy lentamente el volumen de este recipiente moviendo un pistón hasta una nueva posición. Responder cualitativamente a las siguientes preguntas:

- ¿Qué les sucede a los niveles energéticos de cada partícula?
- ¿Aumenta o disminuye la energía media de cada partícula?
- ¿Es positivo o negativo el trabajo realizado sobre el gas para reducir su volumen?
- ¿Aumenta o disminuye la energía media de una partícula, medida respecto a la energía de su estado fundamental?
- ¿Aumenta o disminuye la temperatura absoluta del gas?

4.13 Imantación cuasi-estática de una sustancia magnética

Considérese un sistema térmicamente aislado compuesto por N spines $\frac{1}{2}$, cada uno de momento μ_0 magnético, situado en un campo magnético B . El sistema está inicialmente a cierta temperatura absoluta positiva T . Supóngase que a continuación se aumenta el campo magnético muy lentamente hasta un nuevo valor. Responder cualitativamente a las siguientes preguntas:

- ¿Qué les sucede a los niveles energéticos de cada spin?
- ¿Aumenta o disminuye la energía media de cada spin?
- ¿Es positivo o negativo el trabajo realizado sobre el sistema al aumentar el campo magnético?
- ¿Aumenta o disminuye la energía media de un spin, medida respecto a la energía de su estado fundamental?
- ¿Aumenta o disminuye la temperatura absoluta del sistema?

4.14 Ecuación de estado de una mezcla de gases ideales

Considérese un recipiente de volumen V que contiene un gas formado por N_1 moléculas de un tipo y N_2 moléculas de otro tipo. (Por ejemplo, pueden ser O_2 y N_2 .) Suponiendo el gas suficientemente diluido para considerarle ideal, ¿cuál es la presión media \bar{p} de este gas si su temperatura absoluta es T ?

4.15 Presión y densidad de energía de un gas ideal

Utilizar las expresiones deducidas en las Secciones 4.7 y 4.8 para la presión media \bar{p} y la energía media E de un gas para demostrar:

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \bar{u} \quad (i)$$

en donde \bar{u} es la energía cinética media por unidad de volumen del gas. Comparar el resultado exacto (i) con la expresión (1.21) obtenida en el Capítulo 1, en donde los razonamientos aproximados empleados se basaban en argumentos clásicos y consideraban los choques individuales de las moléculas de gas con las paredes del recipiente.

4.16 Presión y densidad de energía de un gas ideal cualquiera no relativista.

Volvamos a deducir el resultado del problema anterior de modo que se aprecie su total generalidad y se reconozca el origen del factor $2/3$. Considérese, pues, un gas ideal de N partículas monoatómicas encerrado en una caja de aristas L_x , L_y y L_z . Si la partícula no es relativista, su energía está relacionada con su cantidad de movimiento $\hbar K$ por

$$\epsilon = \frac{(\hbar K)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (i)$$

en donde los valores posibles de K_x , K_y y K_z vienen dados en (3.13).

a) Utilizar esta expresión para calcular la fuerza F_r ejercida por una partícula sobre la pared derecha del recipiente cuando la partícula está en un estado dado r especificado por n_x , n_y y n_z .

b) Mediante un promedio sencillo, deducir una expresión para la fuerza media \bar{F} en función de la energía media $\bar{\epsilon}$ de una partícula. Utilizar el requisito de simetría según el cual $\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2}$ cuando el gas está en equilibrio.

c) A partir de aquí demostrar que la presión media \bar{p} ejercida por el gas viene dada por

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \bar{u} \quad (\text{ii})$$

siendo \bar{u} la energía media por unidad de volumen del gas.

4.17 Presión y densidad de energía de la radiación electromagnética

Considérese una radiación electromagnética (es decir, un gas de fotones) contenida dentro de una caja de aristas L_x , L_y y L_z . Como un fotón se mueve con la velocidad c de la luz, es una partícula *relativista*. Por ello, su energía ϵ está relacionada con su cantidad de movimiento $\hbar K$ mediante

$$\epsilon = \hbar K = \hbar(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)^{1/2} \quad (\text{i})$$

en donde los valores posibles de K_x , K_y y K_z vienen dados nuevamente en (3.13).

a) Utilizar esta expresión para calcular la fuerza F_r ejercida por un fotón sobre la pared derecha del recipiente cuando el fotón está en un estado r especificado por n_x , n_y y n_z .

b) Mediante un promedio sencillo, deducir una expresión para la fuerza media \bar{F} en función de la energía media $\bar{\epsilon}$ de un fotón. Utilizar el requisito de simetría de que $\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2}$, cuando la radiación está en equilibrio con las paredes del recinto.

c) A partir de aquí demostrar que la presión media \bar{p} ejercida sobre las paredes por la radiación viene dada por

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \bar{u} \quad (\text{ii})$$

en donde \bar{u} es la energía electromagnética de la radiación por unidad de volumen.

d) ¿Por qué la constante de proporcionalidad de (ii) es igual a 1/3, en lugar de ser igual a 2/3 como se dedujo en el problema anterior para un gas no relativista?

4.18 Energía media relacionada con la función de partición

Considérese cualquier sistema, todo lo complicado que se quiera, en equilibrio térmico con un foco térmico a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. La probabilidad de que el sistema esté en cualquiera de sus estados r de energía E_r viene dada entonces por la distribución canónica (49). Obtener una expresión para la energía media \bar{E} de este sistema. En particular, demostrar que los razonamientos utilizados en la Sección 4.7 son generalmente aplicables y deducir así el resultado completamente general

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (\text{i})$$

$$\text{Aquí} \quad Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (\text{ii})$$

representa una suma extendida a todos los estados posibles del sistema y se denomina la *función de partición* del mismo.

4.19 Presión media relacionada con la función de partición

Considérese de nuevo el sistema descrito en el Prob. 4.18. Dicho sistema está en equilibrio térmico con un foco calorífico a la temperatura absoluta T , pero puede ser todo lo complicado que queramos (por ejemplo, puede ser un gas, un líquido o un sólido). Para mayor sencillez, supongamos que el sistema está contenido dentro de un recipiente en forma de paralelepípedo rectangular de aristas L_x , L_y , L_z . Demostrar que los razonamientos utilizados en la Sección 4.8 son de aplicación general y establecer así los siguientes resultados de gran generalidad:

a) Demostrar que la fuerza media \bar{F} ejercida por el sistema sobre su pared límite de la derecha puede expresarse siempre relacionada con la función de partición Z por la ecuación

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}. \quad (i)$$

Aquí Z viene definida por la relación (ii) del problema anterior.

b) En el caso de cualquier sistema isótropo, la función Z no depende de las dimensiones aisladas L_x , L_y y L_z , sino que es simplemente función del volumen $V = L_x y_y L_z$ del mismo. Demostrar que (i) implica entonces que la presión media \bar{p} ejercida por el sistema puede expresarse en la forma

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (ii)$$

4.20 Función de partición de un gas completo

Considérese un gas ideal constituido por N moléculas monoatómicas.

a) Escribir la expresión de la función de partición Z de este gas completo. Aprovechando las propiedades de la función exponencial, demostrar que Z puede escribirse en la forma

$$Z = Z_0^N \quad (i)$$

siendo Z_0 la función de partición para una molécula sola ya calculada en la sección 4.7.

b) Utilizar (i) para calcular la energía media \bar{E} del gas por medio de la relación general deducida en el Prob. 4.18. Demostrar que la forma funcional de (i) implica inmediatamente que \bar{E} debe ser N veces mayor que la energía media por molécula.

c) Utilizar (i) para calcular la presión media \bar{p} del gas por medio de la relación general deducida en el Prob. 4.19. Demostrar que la forma funcional de (i) implica nuevamente que \bar{p} debe ser simplemente N veces mayor que la presión media ejercida por una sola molécula.

4.21 Energía media de un momento magnético

Considérese un solo spin $\frac{1}{2}$ en contacto con un foco térmico a la temperatura absoluta T . El spin tiene un momento magnético μ_0 y está situado en un campo magnético externo B .

a) Calcular la función de partición Z de este spin.

b) Utilizando este resultado de Z , aplicar la relación general (i) del Prob. 4.18 para obtener la energía media \bar{E} de este spin en función de T y B .

c) Comprobar que esta expresión de \bar{E} satisface la fórmula $\bar{E} = -\bar{\mu}B$, siendo $\bar{\mu}$ el valor de la componente media del momento magnético previamente deducido en la ecuación (59).

4.22 Energía de un oscilador armónico

Un oscilador armónico tiene una masa y una constante de muelle tales que su frecuencia angular clásica de oscilación es igual a ω . En una descripción cuántica dicho oscilador está caracterizado por una serie de estados discretos con energías E_n dadas por

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (i)$$

El número cuántico n que caracteriza cada estado puede adquirir en este caso todos los valores enteros

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (ii)$$

Un ejemplo particular de oscilador armónico puede ser un átomo vibrando alrededor de su posición de equilibrio en un sólido.

Supóngase que dicho oscilador armónico está en equilibrio térmico con un foco térmico a temperatura absoluta T . Para hallar la energía media \bar{E} de este oscilador, procédase del modo siguiente:

a) Calcular primero la función de partición Z para este oscilador, utilizando la definición (ii) del Prob. 4.18. (Para calcular la suma, obsérvese que es simplemente una serie geométrica.)

b) Aplicar la relación general (i) del Prob. 4.18 para calcular la energía media del oscilador.

c) Hacer un esquema cualitativo que muestre cómo la energía media \bar{E} depende de la temperatura absoluta T .

d) Suponer que la temperatura T es muy pequeña en el sentido que $kT \ll \hbar\omega$. Sin hacer ningún cálculo y haciendo uso sólo de los niveles energéticos de (i), ¿qué puede decirse sobre los valores de \bar{E} en este caso? El resultado obtenido en (b), ¿tiende apropiadamente hacia este valor límite?

e) Suponer que la temperatura T es muy alta de modo que $kT \gg \hbar\omega$. ¿Cuál es ahora el valor límite de la energía media \bar{E} obtenida en (b)? ¿Cómo depende de T ? ¿Cómo depende de ω ?

*4.23 Energía de rotación media de una molécula diatómica

La energía cinética de una molécula diatómica, que gira alrededor de un eje perpendicular a la línea que une los dos átomos, viene dada clásicamente por:

$$E = \frac{\mathbf{J}^2}{2A} = \frac{J^2}{2A}$$

en donde \mathbf{J} es el momento cinético y A el momento de inercia de la molécula. En una descripción cuántica esta energía puede tomar los valores discretos

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A} \quad (i)$$

en donde el número cuántico j que determina el valor del *módulo* del

momento cinético J puede adquirir los valores posibles

$$j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (ii)$$

Para cada valor de j existen $(2j + 1)$ estados cuánticos diferentes posibles que corresponden a las orientaciones espaciales discretas posibles del vector cinético J .

Supóngase que la molécula diatómica pertenece a un gas en equilibrio a la temperatura absoluta T . Para calcular la energía media de rotación de esta molécula diatómica, procédase del modo siguiente:

a) Calcular primero la función de partición Z , utilizando la definición (ii) del Prob. 4.18. (Recuérdese que esta suma contiene un término por cada estado individual.) Suponer que T es suficientemente grande de modo que $kT \gg \hbar^2/2A$, condición que satisfacen la mayoría de las moléculas diatómicas a la temperatura ambiente. Demostrar que la suma Z puede reemplazarse por una integral, haciendo uso de $u = j(j + 1)$ como una variable continua.

b) Aplicar ahora la relación general (i) del Prob. 4.18 para calcular la energía de rotación media E de la molécula diatómica en este intervalo de temperatura.

4.24 Número de átomos intersticiales en un sólido (análisis aproximado)

Considérese un sólido cristalino monoatómico que consta de N átomos y está mantenido a una temperatura absoluta T . Los átomos están situados normalmente en las posiciones normales de la red indicadas por los círculos negros en la Fig. 4.17 a. Sin embargo, un átomo puede situarse también en una de las *posiciones intersticiales* indicadas por los puntos blancos de la figura. Si un átomo está en una de estas posiciones intersticiales, su energía es superior en una cantidad ϵ a la que posee cuando está en una posición normal. Cuando la temperatura absoluta es muy baja, todos los átomos estarán en posiciones normales. Cuando la temperatura absoluta T es apreciable, esta situación ya no persiste. Supóngase que existen N átomos que pueden estar situados en N posibles posiciones normales y en N posibles posiciones intersticiales. El punto que nos interesa es ahora el siguiente: A una temperatura absoluta T cualquiera, ¿cuál es el número medio n de átomos situados en las posiciones intersticiales? Un modo aproximado de resolver el problema es el siguiente:

a) Centraremos nuestra atención primero sobre un átomo individual y consideremos que puede estar en una cualquiera de dos posiciones particulares una normal y otra intersticial. Este sistema puede estar en dos configuraciones posibles solamente, que llamaremos A y B :

- A): átomo en posición normal
ningún átomo en posición intersticial
- B): ningún átomo en posición normal
átomo en posición intersticial

¿Cuál es la razón P_B/P_A de las probabilidades P_B y P_A de encontrar estas dos configuraciones?

b) Fijando ahora nuestra atención sobre el sólido entero, suponer que existen \bar{n} átomos en posiciones intersticiales. Entonces deberán existir también \bar{n} átomos ausentes de las posiciones normales. Como cada

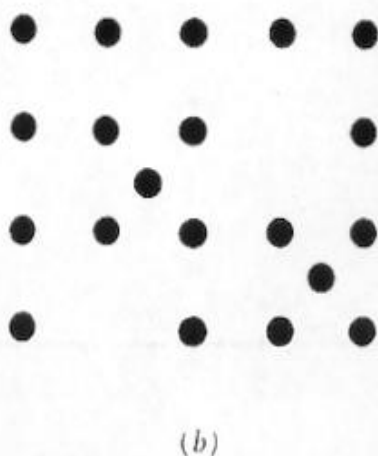
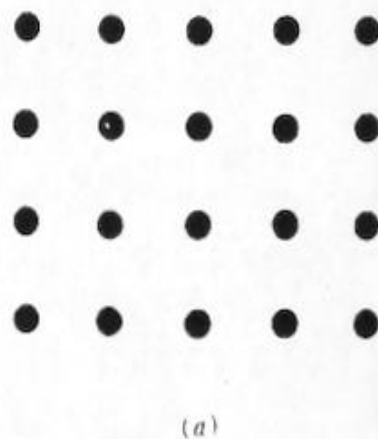


Fig. 4.17 En (a) se representan todos los átomos del sólido (indicados mediante círculos negros) en sus posiciones normales, mientras que están sin ocupar las posibles posiciones intersticiales (indicadas con puntos blancos). A temperaturas más elevadas están ocupadas también algunas de las posiciones intersticiales, como se muestra en (b).

una de las \bar{n} posiciones normales vacías puede combinarse con cada una de las \bar{n} posiciones intersticiales ocupadas, puede presentarse una configuración B de \bar{n}^2 maneras posibles. De acuerdo con este razonamiento, la probabilidad P_B de encontrar un solo átomo en el sólido en una configuración B deberá ser simplemente proporcional a \bar{n}^2 si se supone que las posiciones normal vacía e intersticial ocupada están distribuidas aleatoriamente. Así pues, $P_B \propto \bar{n}^2$. Demostrar mediante un razonamiento semejante que $P_A \propto (N - \bar{n})^2$.

c) Combinando los resultados de las partes (a) y (b) y suponiendo el caso normal en que $\bar{n} \ll N$, demostrar que:

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta\epsilon}, \quad (\text{i})$$

4.25 Número de átomos intersticiales en un sólido (análisis exacto)

Considérese la situación física descrita en el Prob. 4.24. Para resolver exactamente este problema, intentemos hallar la probabilidad $P(n)$ de que precisamente n posiciones intersticiales estén ocupadas por átomos. Existen entonces también n posiciones normales sin ocupar, como es natural.

a) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar un caso dado en el que n átomos intersticiales estén distribuidos de un modo particular y las n posiciones normales vacías estén también distribuidas de un modo particular?

b) ¿De cuántas maneras es posible distribuir los n átomos entre las N posiciones intersticiales posibles? ¿De cuántas maneras es posible distribuir los n átomos perdidos entre las N posiciones normales?

c) Combinando los resultados de las partes (a) y (b), demostrar que

$$P(n) \propto \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]^2 e^{-\beta n \epsilon}, \quad (\text{i})$$

d) La probabilidad $P(n)$ tiene un máximo muy acusado para cierto valor $n = \bar{n}$. Para hallar este valor \bar{n} , considerar el $\ln P(n)$ y hacer que satisfaga la condición $(\partial \ln P / \partial n) = 0$. Como todos los factoriales son grandes, es aplicable la aproximación de Stirling (M.10). Demostrar así que, para $\bar{n} \ll N$, se obtiene el resultado

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta\epsilon}, \quad (\text{ii})$$

*4.26 Disociación térmica de un átomo

Un gas ideal de átomos está encerrado dentro de una caja de aristas L_x, L_y, L_z . El sistema completo está en equilibrio a cierta temperatura absoluta T . La masa de un átomo es M . Un átomo A puede disociarse en un ion positivo A^+ y un electrón e^- de acuerdo con el esquema



Se necesita una *energía de ionización* para vencer la fuerza de enlace del electrón y conseguir la ionización.

Centrando nuestra atención sobre un átomo individual, éste puede estar en dos configuraciones posibles que llamaremos *S* y *D*.

(*S*): El átomo está sin disociar. Su energía *E* viene dada por

$$E = \epsilon$$

en donde ϵ es la energía cinética de su centro de masa. El estado de movimiento de traslación del átomo puede especificarse, como es normal, por la serie de números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z\}$.

(*D*): El átomo está disociado en un electrón de masa *m* y un ion positivo de masa casi igual a *M* (puesto que $m \ll M$). La interacción entre el ion y el electrón después de la disociación puede suponerse que es despreciable. La energía total del sistema disociado compuesto por dos partículas separadas es igual entonces a

$$E = \epsilon^+ + \epsilon^- + u \quad (i)$$

en donde ϵ^+ es la energía cinética del ion, ϵ^- la energía cinética del electrón y *u* la energía de ionización. El estado de traslación de este sistema disociado puede especificarse entonces por seis números cuánticos, la serie de números cuánticos $\{n_x^+, n_y^+, n_z^+\}$ del ion y la serie de números cuánticos $\{n_x^-, n_y^-, n_z^-\}$ del electrón.

a) Utilizando la distribución canónica hallar, excepto en una constante de proporcionalidad *C*, la probabilidad P_S de que el átomo se encuentre entre aquellos de sus estados que corresponden a la configuración sin disociar (*S*).

b) Utilizando la distribución canónica hallar, excepto la misma constante de proporcionalidad *C*, la probabilidad P_D de que el átomo se halle, entre aquellos de sus estados que corresponden a la configuración disociada (*D*). [Obsérvese que la suma que hay que extender a todos los estados de interés es la ya realizada al calcular *Z* en la ecuación (81) de la Sección 4.7.]

c) Hallar la razón P_D/P_S . ¿Cómo depende de la temperatura *T* y del volumen *V*?

d) Considerar ahora el gas completo que contiene *N* átomos. Suponer que un número medio \bar{n} de ellos está disociado. Entonces deberán existir en la caja \bar{n} iones y \bar{n} electrones, mientras que quedarán $(N - \bar{n})$ átomos sin disociar. Puede obtenerse una configuración disociada de un átomo de $\bar{n} \times \bar{n} = \bar{n}^2$ maneras posibles, y una sin disociar de $(N - \bar{n})$ maneras posibles. Mediante un razonamiento aproximado análogo al del Prob. 4.24, se puede escribir

$$\frac{P_D}{P_S} = \frac{\bar{n}^2}{N - \bar{n}} \approx \frac{\bar{n}^2}{N}$$

si $\bar{n} \ll N$. Hallar, pues, una expresión explícita para (\bar{n}/N) en función de la temperatura absoluta *T* y de la densidad (*N/V*) del gas.

e) Ordinariamente, $kT \ll u$. En estas condiciones, ¿es de esperar que estén disociados la mayoría de los átomos o no?

f) Supóngase que $kT \ll u$, pero que se hace arbitrariamente grande

el volumen de la caja mientras se mantiene constante la temperatura T . ¿Deberán estar entonces disociados la mayoría de los átomos o no? Dar una explicación física sencilla para explicar este resultado.

g) La parte interna del sol se compone de gases densos muy calientes, mientras que su corona exterior es más fría y menos densa. Los estudios realizados sobre las líneas espectrales de la luz procedente del sol indican que un átomo puede estar ionizado en la corona y sin disociar en regiones más próximas al sol en donde la temperatura absoluta es mucho más elevada. ¿Cómo se explican estas observaciones?

*4.27 Generación térmica de un plasma

Calentando un gas de átomos a una temperatura suficientemente elevada puede generarse un *plasma*, compuesto por un número apreciable de cargas positivas y negativas disociadas. Para estudiar la posibilidad práctica de este método, aplíquense los resultados del Prob. 4.26 al vapor de cesio. El átomo de cesio tiene energía de ionización bastante pequeña $u = 3,89$ electrón-volts y un peso atómico de 132,9.

a) Expresar el grado de disociación \bar{n}/N del Prob. 4.26 en función de T y de la presión media \bar{p} del gas.

b) Suponer que se calienta vapor de cesio hasta una temperatura absoluta 4 veces mayor que la temperatura ambiente y que se le mantiene a una presión de 10^3 dinas/cm² (es decir, la milésima parte de la presión atmosférica). Calcular el porcentaje de vapor ionizable en estas condiciones.

4.28 Variación con la temperatura de la energía de un gas ideal

El número de estados $\Omega(E)$ de un gas ideal de N átomos monoatómicos depende de la energía total E del gas del modo deducido en el Prob. 3.8. Utilizar este resultado y la definición $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ para deducir una relación que exprese la energía E en función de la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. Comparar este resultado con la expresión para $E(T)$ deducida en la Sección 4.7.

4.29 Dependencia de la energía de un sistema de spines con la temperatura

El número de estados $\Omega(E)$ de un sistema de N spines $\frac{1}{2}$ que tienen un momento magnético μ_0 y están situados en un campo magnético B se ha calculado en el Prob. 3.9.

a) Utilizar este resultado y la definición $\beta = (\partial \ln \Omega / \partial E)$ para deducir una relación que exprese la energía E de este sistema en función de la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$.

b) Como el momento magnético total M de este sistema está relacionado sencillamente con su energía total E , utilizar lo expuesto en la parte (a) para hallar una expresión de M en función de T y B . Comparar esta expresión con el resultado deducido para M_0 en (61) y (59).

*4.30 Temperatura absoluta negativa y flujo térmico en un sistema de spines

Un sistema compuesto por N spines $\frac{1}{2}$ de un momento magnético μ_0 está situado dentro de un campo magnético externo B . El número de estados $\Omega(E)$ de este sistema ha sido calculado ya en función de su energía total E en el Prob. 3.9.

a) Hacer un esquema aproximado que muestre el comportamiento de $\ln \Omega$ en función de E . Obsérvese que la energía más baja del sistema es $E_0 = -N\mu_0 B$ y su energía más alta es $+N\mu_0 B$ y que la curva es simétrica alrededor del valor $E = 0$.

b) Utilizar la curva de la parte (a) para hacer un esquema aproximado que muestre β en función de E . Obsérvese que $\beta = 0$ para $E = 0$.

c) Usar la curva de la parte (b) para hacer un esquema aproximado que muestre la temperatura absoluta T en función de E . ¿Qué le sucede a T en las proximidades de $E = 0$? ¿Cuál es el signo de T para $E < 0$ y para $E > 0$?

d) Como T sufre una discontinuidad próxima a $E = 0$, es más conveniente trabajar en función de β . Demostrar que $\partial\beta/\partial E$ es siempre negativo. Por ello, demostrar que, cuando dos sistemas se colocan en contacto térmico, siempre absorbe calor el sistema que tenga el mayor valor de β . Obsérvese que esta última afirmación es con toda generalidad válida para todos los sistemas, independientemente de si sus temperaturas absolutas son positivas o negativas.