

16. NOCIONES DE MECÁNICA ESTADÍSTICA

Comentarios previos

En el Capítulo 4 mencionamos la analogía entre los sistemas termodinámicos y los sistemas mecánicos, pero dejamos de lado momentáneamente ese tema para desarrollar la Termodinámica evitando hacer referencia a teorías de la materia. Esto tiene sus ventajas, por cuanto los resultados termodinámicos tienen gran generalidad, pero también ciertas limitaciones, como hemos tenido ocasión de constatar y comentar. El nexo entre las propiedades macroscópicas que trata la Termodinámica y las propiedades moleculares y atómicas de la materia está dado por la Mecánica Estadística, cuyos principios fundamentales fueron introducidos por James Clerk Maxwell y Ludwig Boltzmann durante la segunda mitad del Siglo XIX, y cuya estructura matemática fue establecida por Gibbs en su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1902). Aquí nos limitaremos a presentar las ideas básicas y algunas aplicaciones, ya que un tratamiento completo de la Mecánica Estadística excede los límites de estas notas.

Alrededor de 1870, el gran logro de Boltzmann fue el de relacionar el concepto de entropía, que es una propiedad macroscópica del sistema, con las propiedades moleculares del mismo. La idea básica es que la especificación del estado macroscópico de un sistema es muy *incompleta*. En efecto, un sistema que se encuentra en un determinado estado macroscópico puede estar en uno cualquiera de un número inmensamente grande de estados microscópicos. La descripción macroscópica no permite distinguir entre ellos.

Consideremos por un momento un sistema en equilibrio termodinámico (macroscópico). El estado microscópico del sistema cambia continuamente (por ejemplo, en un gas, debido a la agitación térmica y a los choques entre las moléculas). No todos los estados microscópicos por los que pasa el sistema corresponden al equilibrio, pero el número de estados microscópicos que corresponden al equilibrio macroscópico es enormemente grande en comparación con el número de los demás estados microscópicos (que no son de equilibrio). Por lo tanto, la probabilidad de que se observen desviaciones apreciables desde el equilibrio es absolutamente insignificante.

Un ejemplo puede ayudar para comprender esto. Sea un recipiente que contiene gas (ver Fig. 16.1 (a)), digamos 10^{20} moléculas. En el equilibrio la densidad es uniforme y cada mitad del recipiente (indicadas con *A* y *B* en la figura) contiene en cualquier instante la mitad de las moléculas. En realidad no es *exactamente* la mitad, porque el número de moléculas presentes en una dada parte del recipiente fluctúa continuamente, pero la magnitud de las fluctuaciones es insignificante comparada con el número total de moléculas. Veremos luego que para 10^{20} moléculas, las fluctuaciones son del orden de 10^{10} moléculas¹. Por ese motivo no se observa nunca que el gas, partiendo del estado de densidad uniforme (a), pase espontáneamente a un estado en el cual todas las moléculas están en una de las mitades del recipiente (como en la Fig. 16.1 (b)). Por supuesto podemos *preparar* el sistema para que quede en el estado representado en la Fig. 16.1 (b), por ejemplo comprimiendo el gas con un pistón hasta la mitad del volumen e introduciendo una división. Si quitamos la división (tendríamos que hacerlo muy rápidamente), el gas queda por un brevísimo intervalo de tiempo en el estado representado en la Fig. 16.1 (b). Pero en seguida se

¹ Este número puede parecer grande, pero en realidad equivale a fluctuaciones de la densidad de una parte en 10^{10} , que son inobservables.

expande hasta ocupar todo el volumen disponible, regresando al estado uniforme² representado en (a). Después las fluctuaciones serán muy pequeñas. Sería necesario esperar un período de tiempo enorme, inmensamente más largo que la edad del universo, para que ocurriera una fluctuación grande en escala macroscópica, y aún así, subsistiría apenas una minúscula fracción de segundo. En consecuencia, *se pueden ignorar por completo* esas fluctuaciones. La expansión de un gas en el vacío es un típico proceso *irreversible*. Abandonado a si mismo, un gas que inicialmente está en el estado (b) evoluciona hasta el estado (a), pero el proceso inverso no ocurre. Esto es cierto pese a que las leyes de la Mecánica, que rigen el movimiento de las moléculas, son reversibles.

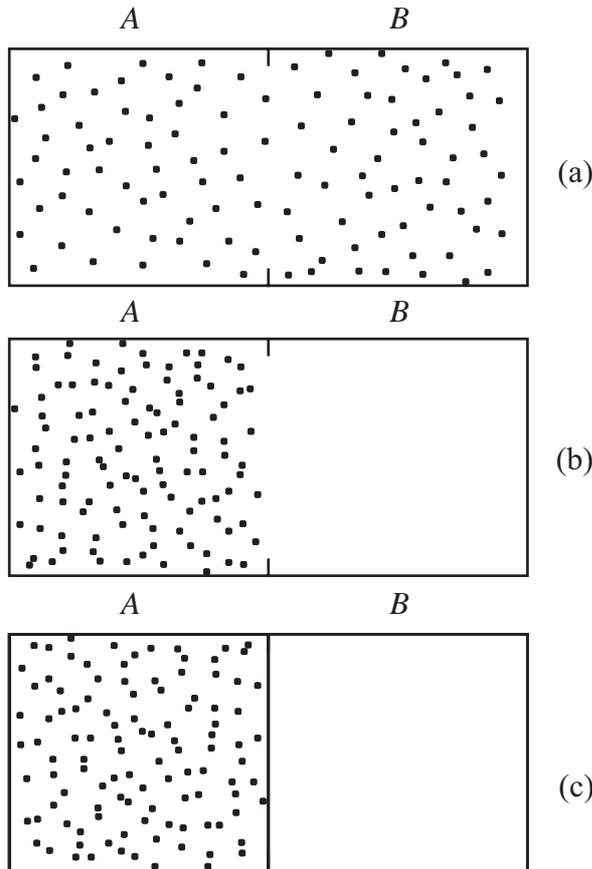


Fig. 16.1. Moléculas de gas en un recipiente: (a) distribución uniforme en el volumen completo ($A+B$), (b) fluctuación grande de la densidad con todas las moléculas en la mitad A, (c) el gas comprimido hacia A y mantenido allí por medio de un tabique.

Por ser una medida del grado de desorden del *estado* de un sistema, la entropía es una *función de estado*: si el sistema sufre una transformación de un estado inicial a uno final, su variación no depende de como se efectúa la transformación. Volvamos por un momento sobre los experimentos de Joule (Capítulo 4): la temperatura del agua se puede aumentar ya sea realizando trabajo mecánico sobre ella, o poniéndola en contacto con una fuente térmica. En ambos casos ocu-

La diferencia básica entre los estados inicial y final de un proceso irreversible es que el conocimiento de los estados microscópicos en que se puede encontrar el sistema en el estado final es *menos preciso* que en el estado inicial. Por ejemplo, en el caso de la Fig. 16.1, en el estado (a), cada molécula puede estar en una cualquiera de las dos mitades A o B del recipiente, mientras que en el estado (b) sabemos con certeza que está en la mitad A. En otras palabras, en el estado final contamos con *menos información* acerca de la posición de las moléculas. El estado final es un estado *menos ordenado* del sistema.

Veremos que la entropía (o el peso estadístico, que está íntimamente relacionado con la entropía) es una medida cuantitativa del “grado de desorden” del estado (macroscópico) del sistema: cuánto más desordenado está, mayor es su entropía. Por ejemplo, si un cristal monoatómico se sublima convirtiéndose en vapor, el estado inicial es muy ordenado pues los átomos realizan vibraciones de pequeña amplitud alrededor de posiciones de equilibrio regularmente dispuestas en la red cristalina; en cambio, en el estado final los átomos del vapor se mueven casi completamente al azar en todo el volumen disponible.

² El tiempo característico para que eso ocurra es del orden de $t = L/c$, donde L es la dimensión del recipiente y c la velocidad del sonido en el gas. Para $L \approx 10$ cm y $c \approx 3 \times 10^4$ cm/s resulta $t \approx 3 \times 10^{-4}$ s.

re el mismo aumento del desorden (asociado con la agitación térmica de las moléculas), esto es, la misma variación de la entropía. En este caso también hay una variación de la energía del sistema, pero esto no es esencial en lo que se refiere a la entropía. En la expansión libre (adiabática) de Joule la energía del gas no varía porque no entra calor al sistema y no se realiza ningún trabajo en el ambiente, pero como vimos la entropía aumenta. La entropía no se refiere al balance de energía de los procesos, que se relaciona con la energía interna y la Primera Ley. La entropía tiene que ver con *la dirección de los procesos naturales* y proporciona criterios cuantitativos al respecto.

El peso estadístico de un macroestado

Para aplicar las ideas básicas que presentamos recién es preciso formularlas con precisión, introduciendo una medida cuantitativa del “desorden” de un sistema. Con ese fin vamos a considerar con más detalle la relación entre la descripción de los estados macroscópicos y microscópicos, que para abreviar llamaremos *macroestados* y *microestados*, respectivamente.

Macroestados

Para simplificar la discusión consideraremos un sistema de N moléculas idénticas (un solo componente). El macroestado del sistema se puede especificar de varias maneras, según sean las restricciones que se impongan. Por ejemplo, el volumen de un gas dentro de un cilindro de paredes rígidas tiene un valor fijo, pero si el cilindro está cerrado por un pistón que mueve libremente, sobre el cual aplicamos una presión externa constante, el gas (si está en equilibrio) está obligado a mantener la misma presión. En general, llamaremos *restricciones* a las condiciones impuestas sobre el sistema que obligan que una o más de sus variables tomen valores definidos. Consideraremos por ahora un sistema totalmente aislado. Entonces E , V y N son fijos y determinan por completo el *macroestado de equilibrio* del sistema. Para un macroestado que *no* sea de equilibrio hay que especificar *otros parámetros macroscópicos*. Por ejemplo, si nuestro sistema es un gas, hay que especificar (entre otras cosas) la densidad de partículas en todo punto y en todo instante. O, si queremos ser más realistas, tendremos que especificar la densidad de partículas promediada sobre elementos de volumen finitos e intervalos de tiempo finitos, según sean las resoluciones espacial y temporal de nuestras medidas. En el equilibrio estas variables adicionales tienen valores definidos: por ejemplo la densidad de partículas de un gas es N/V . Indicaremos con α al conjunto de estas variables adicionales (que pueden ser muchas) de modo que un macroestado se especifica dando (E, V, N, α) . Se debe notar que para los estados de no equilibrio, nuestra especificación depende del cuán exactas sean nuestras observaciones.

Microestados

La descripción completa de un microestado es muy complicada, pues en ella interviene un número de parámetros del orden de N (para un mol $N = N_0 \approx 6 \times 10^{23}$). Afortunadamente, para la discusión del equilibrio no hace falta un conocimiento detallado de los microestados, *basta con saber cuántos microestado corresponden a cada macroestado*. La idea básica es pues simple, pero es necesario recurrir a un artificio. Consideremos por ejemplo un gas en una caja de volumen V , completamente aislado. Claramente, hay un número enorme de maneras de asignar las posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ y las cantidades de movimiento $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ de las moléculas de modo que correspondan a un dado macroestado (por ejemplo, el estado de equilibrio con energía E). Además, cada posición puede tomar una infinidad continua de valores (todos los puntos dentro

de V), y lo mismo ocurre con las cantidades de movimiento. En una descripción clásica, los diferentes microestados forman un continuo no numerable, lo cual plantea una dificultad.

Se puede eludir la dificultad, si recordamos que ninguna medición tiene precisión matemática absoluta: toda medida de la posición de una molécula tiene un margen de incerteza δr y toda medida de la cantidad de movimiento tiene una incerteza δp (que dependen de la resolución de nuestros instrumentos). Por lo tanto, los valores de r_1, r_2, \dots, r_N y p_1, p_2, \dots, p_N que se pueden observar forman en realidad un conjunto discreto, y entonces los microestados también forman un conjunto discreto y los podemos contar. Sin embargo, esta forma de “contarlos” contiene un elemento de arbitrariedad. El problema de contar los microestados se aclara si adoptamos el punto de vista de la Mecánica Cuántica. De acuerdo con la Mecánica Cuántica, los microestados no forman un conjunto continuo, sino discreto. En consecuencia existe un número entero de microestados y éstos se pueden contar sin incurrir en arbitrariedad.

En vista de lo anterior, haremos la suposición que en general *todo macroestado de un sistema comprende un número perfectamente definido de microestados*.

Peso estadístico de un macroestado

Dejando por ahora de lado el problema de cómo proceder para contar los microestados, supongamos que lo sabemos hacer. Indicaremos entonces con $\Omega(E, V, N, \alpha)$ el número de microestados que corresponden al macroestado especificado por (E, V, N, α) , y cuya energía está comprendida en el pequeño intervalo entre E y $E + \delta E$. El número $\Omega(E, V, N, \alpha)$ se llama *peso estadístico* del macroestado (a veces se lo llama también “probabilidad termodinámica” pero no es un buen nombre, pues Ω no es una probabilidad en el sentido ordinario del término). Del mismo modo, indicaremos con $\Omega(E, V, N)$ el peso estadístico del estado de equilibrio.

Equilibrio de un sistema aislado

Queremos ahora encontrar la condición de equilibrio de nuestro sistema. El estado de equilibrio está completamente determinado, como se dijo, por (E, V, N) ; para los macroestados fuera del equilibrio hay que especificar también las variables adicionales α . A cada elección de α le corresponde un peso estadístico $\Omega(E, V, N, \alpha)$. Ahora bien, debido a la agitación térmica y a las interacciones entre las moléculas, el microestado del sistema cambia continuamente. De resultas de esto, con el correr del tiempo el sistema pasa por todos los microestados compatibles con los valores fijos de E, V y N .

Vamos a introducir ahora el postulado de las probabilidades iguales *a priori*:

Todos los microestados compatibles con las restricciones impuestas al sistema son igualmente probables.

Este postulado tiene como consecuencia inmediata que la probabilidad de encontrar al sistema en el macroestado especificado por (E, V, N, α) es proporcional a $\Omega(E, V, N, \alpha)$. El estado de equilibrio del sistema corresponde a un valor particular de α . Introducimos ahora un segundo postulado:

El equilibrio corresponde al valor de α para el cual $\Omega(E, V, N, \alpha)$ alcanza su valor máximo, con (E, V, N) fijos.

Este postulado implica que el estado de equilibrio es el estado de probabilidad máxima. Su justificación es que el peso estadístico del estado de equilibrio de un sistema macroscópico (que tiene

un número muy grande de partículas), es enormemente mayor que el de los macroestados que difieren apreciablemente de él. Puesto que el lapso durante el cual el sistema permanece en cada macroestado es proporcional al peso estadístico del mismo, es evidente que si se lo observa durante cierto tiempo, en el cual pasa de un microestado a otro, se lo encontrará casi siempre en el estado de máximo peso estadístico (salvo fluctuaciones que, como veremos, son casi insignificantes). También resulta claro que si se prepara especialmente al sistema para que esté en un estado fuera del equilibrio (como en el ejemplo que dimos al comienzo de este Capítulo), tenderá rápidamente al equilibrio. Incluso fluctuaciones muy pequeñas respecto del equilibrio serán muy poco frecuentes. En la práctica *nunca* se observan desviaciones sustanciales desde el equilibrio, salvo que se perturbe al sistema desde el exterior.

Estas afirmaciones parecen razonables, pero no las hemos probado, y su justificación consiste en el éxito de la teoría que se desarrolla a partir de los postulados anteriores.

Definición de la entropía de un sistema aislado

El hecho que el estado de equilibrio de un sistema aislado es aquél de máximo peso estadístico sugiere que debe existir una relación entre Ω y la entropía. En efecto, en Mecánica Estadística se *define* la entropía mediante la ecuación

$$S(E, V, N, \alpha) = k \ln \Omega(E, V, N, \alpha) \quad (16.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann³. Veremos ahora que la entropía que acabamos de definir con la (16.1) coincide con la que introdujimos en el Capítulo 5 basándonos en consideraciones puramente termodinámicas.

Con base en la (16.1) podemos traducir nuestros enunciados acerca de Ω en enunciados acerca de la entropía:

Durante los procesos reales de un sistema aislado la entropía siempre crece. En el estado de equilibrio, la entropía alcanza su valor máximo.

Este enunciado es la Segunda Ley de la Termodinámica, que ahora aparece como una *consecuencia* de los postulados de la Mecánica Estadística. Este enunciado junto con la (16.1) dan la conexión entre el punto de vista microscópico de la Mecánica Estadística y la Termodinámica clásica que desarrollamos en los capítulos precedentes.

El postulado de equilibrio que introdujimos en este Capítulo es muy importante. En efecto, como ya vimos en el Capítulo 8, a partir de él se pueden deducir los conceptos de temperatura y presión y sus definiciones matemáticas en términos de la entropía. Repetiremos brevemente esas consideraciones para mostrar la conexión con el concepto de peso estadístico de un macroestado. Con este fin aplicaremos el postulado de equilibrio a un sistema aislado A , que tiene una energía E , ocupa un volumen V y contiene N moléculas. Vamos a suponer que ese sistema está dividido

³ Esta ecuación está grabada en la tumba de Boltzmann. No está demás mencionar aquí que los trabajos de Boltzmann fueron muy criticados en su tiempo, y entendidos mal. Sus conclusiones recién se impusieron cuando los descubrimientos de la Física Atómica que comenzaron a producirse poco antes de 1900 consolidaron la teoría atómica de la materia, y cuando finalmente se reconoció que los fenómenos asociados con las fluctuaciones (como el movimiento Browniano) sólo se pueden explicar por medio de la Mecánica Estadística.

en dos subsistemas, que llamaremos 1 y 2 (ver la Fig. 16.2). El límite que separa los dos subsistemas tiene características que por ahora no especificamos. Tendremos entonces que

$$E_1 + E_2 = E \quad , \quad V_1 + V_2 = V \quad , \quad N_1 + N_2 = N \quad (16.2)$$

donde E , V y N son fijos. Supongamos que esta división de la energía, el volumen y la cantidad de materia entre 1 y 2 *no* corresponde al equilibrio. Para cada división (16.2) de E , V y N entre los dos subsistemas, de acuerdo con la ec. (16.2) tendremos que

$$\Omega(E, V, N, V_1, N_1) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (16.3)$$

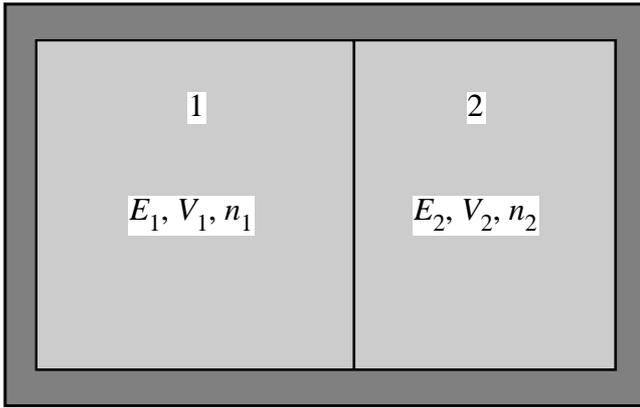


Fig. 16.2. Sistema aislado dividido en dos subsistemas 1 y 2.

E_2, V_2, N_2 , y hemos tomado como variables independientes a E_1, V_1, N_1 , que corresponden a las cantidades que antes llamamos α .

Usando la definición (16.1) de entropía, podemos escribir que la entropía del sistema A es la suma de las entropías de los subsistemas 1 y 2:

$$S(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (16.4)$$

donde S_1 , S_2 y S son las entropías de los subsistemas 1 y 2 y del sistema combinado, respectivamente. Vemos entonces que con nuestra definición (16.1) la entropía es una propiedad aditiva. Esa es la razón por la cual es preferible trabajar con la entropía en lugar del peso estadístico.

Con la definición (16.1) de entropía, el problema del equilibrio de un sistema aislado es idéntico al que ya estudiamos en el Capítulo 8. Por lo tanto no vamos a repetir ese análisis, sólo recordaremos que tomando la entropía como la magnitud fundamental, podemos definir la temperatura absoluta T , la presión p y el potencial químico μ de un sistema en equilibrio por medio de

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad , \quad p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad , \quad \mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (16.5)$$

En consecuencia podemos *identificar* la entropía, definida por la (16.1) en términos de las propiedades microscópicas del sistema, con la función de estado que definimos en el Capítulo 5 en base a argumentos puramente termodinámicos, es decir macroscópicos.

El equilibrio de un sistema en un baño calorífico y la distribución de Boltzmann

Consideremos ahora el mismo sistema A de antes, pero ahora supondremos que está sumergido en un baño calorífico B a la temperatura T (Fig. 16.3). Igual que antes consideraremos un sistema compuesto aislado C , pero ahora supondremos que los subsistemas, es decir A y B , son de tamaño muy diferente. Habrá transferencia de energía entre A y B , pero debido a su gran tamaño, la temperatura del baño calorífico se mantiene constante. Por lo tanto la temperatura de A , cuando está en equilibrio térmico con el baño calorífico, es también T , pero su energía no está fija. Queremos averiguar en qué sentido se puede atribuir un valor a esa energía.

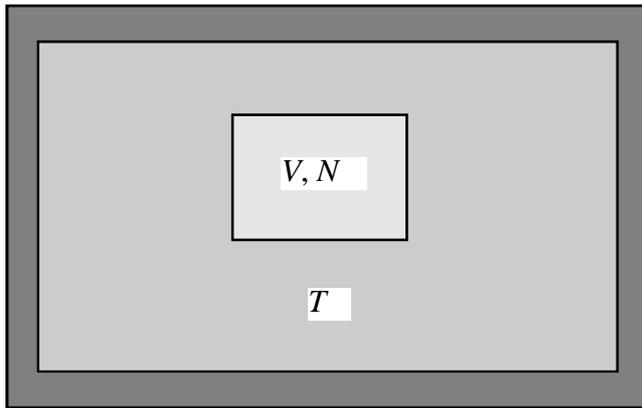


Fig. 16.3. Sistema de N partículas y volumen V fijo en un baño calorífico a la temperatura T .

El sistema combinado C está totalmente aislado, y suponemos que el volumen y el número de partículas de A están fijos. Por lo tanto el macroestado de equilibrio del sistema A está especificado por T , V y N .

El sistema A tiene un conjunto discreto de microestados que llamaremos $1, 2, \dots, r, \dots$ y cuyas energías⁴ son $E_1, E_2, \dots, E_r, \dots$. En general la energía por sí misma no basta para determinar un único microestado: muchos microestados pueden tener la misma energía y diferir en algunas otras características. Por lo tanto un dado valor de la energía aparece repetidamente en la sucesión, que ordenaremos de modo que

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r \leq \dots \quad (16.6)$$

Vamos a elegir ahora un δE que sea menor que el espaciado mínimo de los niveles de energía (16.6), de modo que en un intervalo dado δE haya cuanto mucho *un* nivel de energía (que sin embargo corresponde a varios microestados diferentes del sistema).

El sistema más el baño calorífico equivale al sistema compuesto de la Fig. 16.2 si identificamos A con el subsistema 1 y B con el subsistema 2. Este sistema combinado tiene una energía constante E_0 , porque está aislado. Por lo tanto podemos usar los resultados anteriores. En particular, la probabilidad P_r de encontrar A en el macroestado r con energía E_r es proporcional al número de estados del baño calorífico compatibles con E_r . Estos estados del baño calorífico deben tener una energía en el intervalo entre $E_0 - E_r$ y $E_0 - E_r + \delta E$. Sea $\Omega_B(E_0 - E_r)$ el número de tales estados; entonces, omitiendo los argumentos V y N que se mantienen constantes, se tiene

$$P_r = \text{cte.} \times \Omega_B(E_0 - E_r) \quad (16.7)$$

La probabilidad correctamente normalizada es

⁴ Estas energías dependen de V y de N y se deberían obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger para el sistema de N partículas. En la práctica puede ser imposible escribir expresiones explícitas para las $E_r(V, N)$, pero ese no es un obstáculo conceptual que nos impida desarrollar nuestros argumentos.

$$P_r = \frac{\Omega_B(E_0 - E_r)}{\sum_j \Omega_B(E_0 - E_j)} \quad (16.8)$$

donde la suma que figura en el numerador se efectúa sobre todos los microestados del sistema. Usando la definición (16.1) de entropía, podemos escribir la (16.7) en la forma

$$P_r = \text{cte.} \times \exp[S_B(E_0 - E_r)/k] \quad (16.9)$$

Hasta aquí nuestras fórmulas tienen validez general. Ahora usaremos la hipótesis que el subsistema B es un baño calorífico, esto es, que su energía promedio es muy grande comparada con la del sistema, de modo que $E_r \ll E_0$. Desde ya esta desigualdad *no* se puede cumplir para *todos* los estados posibles r de A , pero seguramente se cumple para todos aquellos que tienen una probabilidad razonable de ocurrir y en particular, para el sistema en contacto con el baño calorífico, para los estados cerca del equilibrio térmico.

Desarrollamos ahora $S_B(E_0 - E_r)$ en serie de Taylor

$$\frac{1}{k} S_B(E_0 - E_r) = \frac{1}{k} S_B(E_0) - \frac{E_r}{k} \frac{\partial S_B(E_0)}{\partial E_0} + \frac{E_r^2}{2k} \frac{\partial^2 S_B(E_0)}{\partial E_0^2} + \dots \quad (16.10)$$

donde las derivadas parciales se toman a V y N constantes. Por la (16.5) tenemos

$$\frac{\partial S_B(E_0)}{\partial E_0} = \frac{1}{T} \quad (16.11)$$

El tercer término de la serie (16.10) depende de la variación de temperatura del baño calorífico debido al intercambio de calor con el sistema. Por definición de baño calorífico ese término es despreciable. Conservando entonces hasta el término lineal en E_r en la (16.10) resulta

$$\frac{1}{k} S_B(E_0 - E_r) = \frac{1}{k} S_B(E_0) - \beta E_r \quad (16.12)$$

donde introdujimos el *parámetro de temperatura*

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad (16.13)$$

Usando (16.12) y (16.13) podemos escribir la (16.9) en la forma

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (16.14)$$

donde la constante de normalización Z está dada por

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (16.15)$$

para asegurar la correcta normalización de las probabilidades. La ec. (16.14), nuestro resultado final, es la famosa *distribución de Boltzmann*, que expresa la *probabilidad que un sistema que*

está en un baño calorífico a la temperatura T se encuentre en un estado particular. Esta probabilidad depende de la energía del estado. La *única* propiedad del baño calorífico del cual depende es su *temperatura*. La cantidad Z definida por la (16.15) es la *función de partición* del sistema y cumple un rol fundamental en la descripción de sistemas a temperatura fija.

La (16.15) es una suma sobre todos los microestados del sistema, pero las energías de esos microestados no son todas diferentes. Si $g(E_r)$ es el número de microestados que tienen la energía E_r , podemos agrupar los términos que corresponden a E_r y escribir la (16.15) como

$$Z = \sum_r g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (16.16)$$

donde aquí la suma es sobre todas las energías *diferentes* E_r . Entonces la probabilidad de que el sistema se encuentre en el macroestado de energía E_r está dada por

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (16.17)$$

puesto que hay $g(E_r)$ microestados diferentes que tienen esa energía y cada uno de ellos tiene la misma probabilidad (16.14) de ocurrir.

A partir de la distribución de Boltzmann podemos calcular de inmediato el valor medio de la energía del sistema en su baño calorífico. De (16.14) y (16.15) se obtiene:

$$\bar{E} \equiv \sum_r P_r E_r = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (16.18)$$

La derivada parcial indica aquí que los niveles de energía E_r se mantienen constantes, pues no dependen de la temperatura, sino solamente de la estructura microscópica del sistema. Por lo tanto dependen solamente de los *parámetros externos* que determinan la estructura del sistema, como por ejemplo el volumen, el campo magnético, etc., según el caso. Estas son las variables que se mantienen fijas en la (16.18). Para que la discusión no sea demasiado abstracta, en adelante vamos a suponer que el volumen es el parámetro externo variable.

La energía dada por la (16.18) es la energía *media* del sistema. Debido a la presencia del baño calorífico el valor instantáneo de la energía fluctúa alrededor de ese valor medio. Nos interesa ahora estimar la magnitud de esas fluctuaciones. Esa magnitud se mide por la *desviación standard* (también llamada *desviación cuadrática media*) ΔE . Si definimos el valor medio $\overline{f(E)}$ de la cantidad $f(E_r)$ respecto de la distribución de probabilidad P_r como

$$\overline{f(E)} \equiv \sum_r P_r f(E_r) \quad (16.19)$$

la desviación standard ΔE se define por medio de

$$(\Delta E)^2 \equiv \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (16.20)$$

Derivando $\ln Z$ dos veces respecto de β y usando las ecs. (16.18), (16.14) y (16.15) resulta

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = - \frac{dT}{d\beta} \frac{\partial E}{\partial T} = kT^2 C \quad (16.21)$$

donde $C \equiv \partial E / \partial T$ es la *capacidad calorífica del sistema a parámetros externos constantes* (es decir, a volumen constante).

La fluctuación relativa, es decir la razón $\Delta E / \bar{E}$, es entonces:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C}}{\bar{E}} \quad (16.22)$$

Ahora bien, tanto C como \bar{E} son magnitudes *extensivas* y por lo tanto proporcionales a N , mientras que kT^2 no depende de N . Por lo tanto

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (16.23)$$

Vemos así que la fluctuación relativa de la energía de un sistema en un baño calorífico es *tanto menor cuanto mayor es el tamaño del sistema*. Para un sistema macroscópico, donde $N \approx 10^{23}$ resulta $\Delta E / \bar{E} \approx 10^{-11}$. Por lo tanto, *las fluctuaciones son extremadamente pequeñas y a los fines prácticos la energía de un cuerpo de tamaño macroscópico está bien determinada*.

El resultado (16.23) es muy importante y general, pues estimaciones semejantes se obtienen para las fluctuaciones relativas de otras magnitudes. Es la justificación de porqué la mecánica estadística puede hacer afirmaciones cuantitativas definidas acerca de sistemas macroscópicos.

Existen sin embargo situaciones especiales donde pueden ocurrir grandes fluctuaciones relativas en sistemas macroscópicos. Un caso es el de un líquido en equilibrio con su vapor saturado. Supongamos que ese sistema se sumerge en un baño calorífico a la temperatura T y se lo mantiene a presión constante, igual a la presión de vapor correspondiente a esa temperatura. En este caso T no determina la energía del sistema: si se transfiere energía del baño al sistema líquido-vapor, o bien se evapora líquido, o se condensa vapor, pero la temperatura del sistema sigue siendo la misma (el sistema se comporta como si $C = \infty$). De esta forma la energía del sistema líquido-vapor puede variar ampliamente entre las situaciones extremas de “sólo líquido presente” y “sólo vapor presente”. Por lo tanto la energía no está bien determinada y tiene grandes fluctuaciones. Al mismo tiempo hay también grandes fluctuaciones del volumen del sistema. Otro ejemplo de grandes fluctuaciones está dado por las que ocurren cerca del punto crítico de una sustancia.

Por lo común $\Delta E / \bar{E}$ es muy pequeña para los sistemas macroscópicos, y esto significa que la distribución de probabilidades (16.17) tiene un máximo muy angosto y puntiagudo en \bar{E} como se muestra (cualitativamente) en la Fig. 16.4. Veamos el porqué de esta característica. Para un sistema macroscópico, la densidad de niveles de energía (número de niveles E_r por unidad de intervalo de energía) es muy grande, de modo que los niveles forman prácticamente un continuo. Resulta pues conveniente introducir una función *densidad de niveles* $f(E)$ de modo que $f(E)dE$ representa la cantidad de *microestados* con energía en el intervalo $(E, E + dE)$. Entonces por la (16.17), la probabilidad que el sistema tenga una energía en ese intervalo es:

$$P(E)dE = \frac{1}{Z} f(E)e^{-\beta E} dE \quad (16.24)$$

La función $f(E)$ de un sistema macroscópico crece muy rápidamente con E . Por ejemplo, para un gas ideal $f(E) \propto E^{3N/2-1}$. Por otra parte el factor de Boltzmann $e^{-\beta E}$ decrece exponencialmente con la energía. El producto de esos dos factores tiene un máximo muy agudo, como se muestra (cualitativamente) en la Fig. 16.4.

Este resultado se puede generalizar. En la mayoría de los casos un sistema macroscópico se comporta del mismo modo, ya sea que se lo considere aislado (con E , V y N fijos) o en un baño calorífico (con T , V , N fijos y energía promedio $\bar{E} = E$). La misma conclusión se obtiene para otras elecciones de las variables independientes, por ejemplo para T , p y N . Es una cuestión de conveniencia cuáles variables se elijan. Del punto de vista teórico es preferible tomar T y V como variables independientes, pues si p se mantiene constante los niveles de energía (que dependen de V) se modifican y eso complica el análisis. En adelante escribiremos E en lugar de \bar{E} , y lo mismo haremos con otras cantidades macroscópicas cuyas fluctuaciones son despreciables.

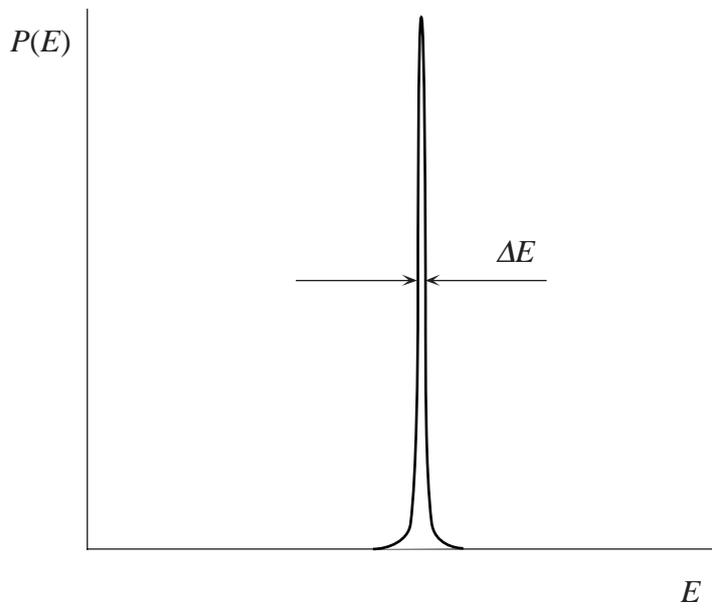


Fig. 16.4. Distribución de energía $P(E)$ para un cuerpo macroscópico. El ancho ΔE del pico es la desviación standard. La figura es cualitativa.

en contacto térmico débil entre sí, cada uno de los cuales tiene N , V y T fijos. Se puede pensar entonces que uno cualquiera de ellos es “el sistema” y que el “baño térmico” es el conjunto de los restantes. Se puede hacer tender n al infinito, y así deshacerse de fluctuaciones indeseables. Los resultados son equivalentes a los que ya obtuvimos. La colección mental de sistemas idénticos se denomina *ensemble*, en particular, *ensemble canónico* cuando N , V y T están fijos para cada sistema.

Dada la importancia de la distribución de Boltzmann presentaremos otra deducción de la misma, que pone de manifiesto las hipótesis subyacentes. Consideremos un trozo de materia que llamaremos el “sistema”, compuesto de moléculas y cuya temperatura T se mantiene constante mediante algún mecanismo oportuno. Dentro de este sistema elegimos una porción, que llamaremos “subsistema”. Nos preguntamos ahora cuál es la probabilidad que las moléculas del subsistema tengan determinadas posiciones y cantidades de movimiento. Como el sistema está en equilibrio, esta probabilidad no cambia con el tiempo, pese a que las moléculas se mueven aleatoriamente.

Para una sola molécula indicaremos con $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ la probabilidad que su posición se encuentre en el intervalo $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ y su cantidad de movimiento esté en el intervalo $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$. Para varias moléculas, indicaremos con $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1d\mathbf{p}_1d\mathbf{r}_2d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_Nd\mathbf{p}_N$ la probabilidad que la primera molécula se encuentre en el intervalo $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$ y al mismo tiempo la segunda molécula esté en el intervalo $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 + d\mathbf{p}_2)$ y así siguiendo

Claramente, las consideraciones que nos permitieron deducir la distribución de Boltzmann se pueden aplicar a *cualquier* sistema que es parte de otro mucho mayor, que cumple el rol de baño calorífico. En particular se pueden aplicar a una única molécula: en tal caso, el resto del medio actúa como baño calorífico para esa particular molécula, cuya energía, como es obvio, fluctúa fuertemente. En general las fluctuaciones relativas de un sistema formado por pocas moléculas o por una única molécula son grandes.

Al estudiar un sistema macroscópico se puede tomar un punto de vista diferente, que consiste en construir mentalmente una colección de un número n muy grande de sistemas idénticos,

para las demás. Se podría pensar que la función $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$ es muy complicada, pero como estamos considerando un sistema en equilibrio se obtiene una expresión simple.

Como el subsistema intercambia continuamente energía con el sistema debido a las interacciones moleculares, es natural suponer que P debe ser función de la energía E del subsistema y de la temperatura del sistema (considerado como un todo). No hay otras cantidades mecánicas simples que puedan ser relevantes. Por otra parte, la probabilidad es una magnitud sin dimensiones, luego debe ser función de una combinación adimensional de E y $\beta = 1/kT$. En consecuencia, $P = P(\beta E)$. Esta es una expresión sencilla, pero debemos recordar que E depende de todas las posiciones y cantidades de movimiento.

Para encontrar la forma de la función $P(\beta E)$, consideremos dos sistemas independientes 1 y 2, ambos a la misma temperatura T (por ejemplo, dos cavidades que contienen gas dentro de un mismo bloque de metal mantenido a la temperatura T). La probabilidad que el sistema 1 se encuentre en un determinado microestado es $P(\beta E_1)$, y la probabilidad que el sistema 2 esté en otro microestado dado es $P(\beta E_2)$. Si ahora consideramos los dos sistemas juntos, la probabilidad de encontrar ambos sistemas en los microestados dados debe ser

$$P(\beta(E_1 + E_2)) \quad (16.25)$$

ya que la energía del conjunto es la suma de las energías de sus partes. Pero como los sistemas son *independientes*, se debe cumplir que

$$P(\beta(E_1 + E_2)) = P(\beta E_1)P(\beta E_2) \quad (16.26)$$

Veremos que la (16.26) permite determinar la forma de la función P . En efecto, si ponemos $x_1 = \beta E_1$, $x_2 = \beta E_2$, la (16.26) se escribe

$$P(x_1 + x_2) = P(x_1)P(x_2) \quad (16.27)$$

Derivamos ahora la (16.27) primero respecto de x_1 y luego respecto de x_2 :

$$P'(x_1 + x_2) = P'(x_1)P(x_2) \quad , \quad P'(x_1 + x_2) = P(x_1)P'(x_2) \quad (16.28)$$

De las (16.28) se desprende que

$$\frac{P'(x_1)}{P(x_1)} = \frac{P'(x_2)}{P(x_2)} = B \quad (16.29)$$

donde B no depende ni de x_1 ni de x_2 . La solución de la (16.29) es:

$$P(\beta E) = \text{cte.} \times e^{B\beta E} \quad (16.30)$$

donde la constante de integración podría depender de la temperatura. Sin pérdida de generalidad podemos suponer $B = \pm 1$, pues cualquier otro factor numérico se puede absorber en la constante k . Tenemos que descartar $B = +1$, pues es absurdo que $P(\beta E)$ crezca exponencialmente con E . Por consiguiente debe ser $B = -1$, de modo que finalmente resulta la distribución de Boltzmann

$$P(\beta E) \propto e^{-\beta E} \quad (16.31)$$

El valor de la constante se determina normalizando la probabilidad, como antes.

Esta discusión muestra que la ley de Boltzmann depende básicamente de dos hipótesis: (a) la aditividad de la energía de sistemas independientes, y (b) que las probabilidades son multiplicativas, esto es que para todo i, j la probabilidad de encontrar la molécula i en el intervalo $(r_i, r_i + dr_i; p_i, p_i + dp_i)$ es independiente de la probabilidad de encontrar la molécula j en el intervalo $(r_j, r_j + dr_j; p_j, p_j + dp_j)$. Por lo demás, el argumento es completamente general y por lo tanto la ley de Boltzmann se puede aplicar a cualquier sistema que esté en equilibrio térmico.

Definición general de la entropía

Anteriormente definimos la entropía de un sistema aislado. Ahora daremos una definición general, y la aplicaremos al caso de un sistema en un baño calorífico.

Sea un sistema macroscópico cuyos microestados denominamos $1, 2, \dots, r, \dots$, y sea P_r la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado r . No hemos especificado por ahora restricciones sobre el sistema, y por consiguiente no conocemos los valores de las probabilidades P_r , salvo la condición de normalización

$$\sum_r P_r = 1 \quad (16.32)$$

Se puede demostrar entonces que la entropía del sistema está dada, con bastante generalidad, por

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (16.33)$$

Para deducir la (16.33) imaginemos un número muy grande, q , de réplicas *idénticas* de nuestro sistema, cada una de las cuales tiene la misma distribución de probabilidades P_r de estar en el microestado r ($r = 1, 2, \dots$). Es obvio que para q suficientemente grande, el número de sistemas del conjunto que están en el estado r viene dado por

$$q_r = q P_r \quad (16.34)$$

Consideremos el peso estadístico Ω_q del conjunto de esas réplicas cuando q_1 de ellas están en el estado 1, q_2 están en el estado 2, etc.. Claramente Ω_q es el número de maneras de obtener esa particular distribución, o sea

$$\Omega_q = \frac{q!}{q_1! q_2! \dots q_r! \dots} \quad (16.35)$$

De la definición de Boltzmann (16.1) de la entropía se deduce entonces que la entropía del conjunto está dada por

$$S_q = k \ln \Omega_q = k \ln \frac{q!}{q_1! q_2! \dots q_r! \dots} = k \left[q \ln q - \sum_r q_r \ln q_r \right] \quad (16.36)$$

donde en el último paso empleamos la fórmula de Stirling

$$\ln q! = q \ln q - q \quad (16.37)$$

que podemos usar pues para q suficientemente grande los números q_r también son muy grandes. Si sustituimos la (16.34) en la (16.36) y usamos la normalización (16.32) resulta:

$$S_q = -kq \sum_r P_r \ln P_r \quad (16.38)$$

Puesto que la entropía es extensiva, tenemos que la entropía de un solo sistema es

$$S = \frac{S_q}{q} = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (16.39)$$

que es precisamente el resultado buscado.

Vamos a ver ahora que para un sistema aislado la definición general (16.33) se reduce a la definición original (16.1), de modo que ambas definiciones son consistentes. Para un sistema aislado, con energía entre E y $E + \delta E$ hay $\Omega(E, V, N)$ microestados diferentes con energía E_r en ese intervalo. La probabilidad de encontrar al sistema en uno de esos microestados es entonces $1/\Omega(E, V, N)$, y la probabilidad de encontrar al sistema con energía fuera del intervalo δE es estrictamente nula. Luego hay exactamente $\Omega(E, V, N)$ términos no nulos en la suma de la ec. (16.33), y para cada uno de estos $P_r = 1/\Omega(E, V, N)$, de modo que la (16.33) se reduce a

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (16.40)$$

que es consistente con la (16.1). En analogía con el ensemble canónico del que hablamos antes, el *ensemble microcanónico* se define como un conjunto de sistemas idénticos que no interactúan, cuya distribución de probabilidades es $P_r = 1/\Omega(E, V, N)$ si $E < E_r < E + \delta E$ y $P_r = 0$ si E se encuentra fuera de dicho intervalo. La análoga definición del *ensemble canónico* es: una colección de sistemas idénticos cuya distribución de probabilidad está dada por la (16.14).

Para obtener la entropía de un sistema en un baño calorífico a temperatura T sustituimos la distribución de Boltzmann (16.14) en la definición general de entropía (16.33) y se obtiene

$$S(T, V, N) = k \ln Z + \bar{E} / T \quad (16.41)$$

En esta ecuación Z y \bar{E} y por lo tanto S son funciones de T , V y N , a diferencia de la entropía de un sistema aislado, que es función de E , V y N . Pero ya vimos que para un sistema macroscópico a temperatura T , las fluctuaciones de la energía son despreciables, es decir, la energía está bien definida y es igual a la energía media \bar{E} . Por lo tanto la entropía de un sistema macroscópico en un baño calorífico también está bien definida y es igual a la entropía de un sistema aislado con energía E igual a la energía media \bar{E} del sistema a la temperatura T :

$$S(T, V, N) = k \ln \Omega(\bar{E}, V, N) \quad (16.42)$$

Al tratar un sistema aislado, las cantidades estadística- y termodinámicamente básicas fueron el peso estadístico $\Omega(E, V, N)$ y la entropía $S(E, V, N)$. Para un sistema en un baño calorífico, la cantidad estadística básica es la función de partición $Z(T, V, N)$ y la magnitud termodinámica correspondiente es la función de Helmholtz, o sea:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (16.43)$$

Eliminando Z entre la (16.41) y la (16.43) obtenemos la relación puramente termodinámica

$$F = E - TS \quad (16.44)$$

donde escribimos E en lugar de \bar{E} para la energía bien definida de un sistema macroscópico en un baño calorífico.

La Segunda Ley para los cambios infinitesimales

Queremos calcular ahora la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio de un sistema que difieren infinitesimalmente. Consideramos un fluido y especificamos los dos estados por medio de (β, V) y $(\beta + d\beta, V + dV)$ respectivamente ($\beta = 1/kT$) (puesto que mantenemos constante el número de partículas N , no lo escribiremos explícitamente).

Usando la (16.18) podemos escribir la expresión para la variación de energía (como estamos considerando un sistema macroscópico vamos a identificar la energía con la energía media):

$$dE = \sum_r P_r dE_r + \sum_r E_r dP_r \quad (16.45)$$

Dada nuestra elección de variables independientes, tanto E como dE dependen de β y V . Vamos a aclarar de que forma surgen estas dependencias. Ya dijimos antes que los niveles de energía E_r no dependen de β sino de los parámetros externos, en este caso del volumen: $E_r = E_r(V)$. Por otra parte por la (16.14) las probabilidades P_r dependen de β y *también* del volumen, a través de las E_r .

Ahora vamos a eliminar las P_r de la (16.45) para escribir dicha ecuación en términos de cantidades puramente termodinámicas, es decir macroscópicas.

Consideremos el término $\sum E_r dP_r$. De la (16.14) tenemos

$$E_r = -\frac{1}{\beta}(\ln Z + \ln P_r) \quad (16.46)$$

Entonces

$$\sum_r E_r dP_r = -\sum_r \frac{1}{\beta}(\ln Z + \ln P_r) dP_r = -\frac{1}{\beta} \sum_r \ln P_r dP_r \quad (16.47)$$

puesto que $\sum dP_r = 0$. De la definición general de entropía (16.33) resulta

$$dS = -k \sum_r d(P_r \ln P_r) = -k \sum_r dP_r \ln P_r \quad (16.48)$$

Si comparamos la (16.47) con la (16.48) obtenemos nuestro *primer resultado*:

$$\sum_r E_r dP_r = TdS \quad (16.49)$$

Luego la segunda parte del cambio de energía (16.45), debido al cambio de la distribución de probabilidad de los diferentes niveles E_r , se relaciona con la variación de entropía del sistema.

Veamos ahora el término $\sum P_r dE_r$. Lo podemos escribir en la forma

$$\sum_r P_r dE_r = \sum_r P_r \frac{dE_r}{dV} dV \quad (16.50)$$

Ahora bien, si el sistema está en el estado r , y si permanece en ese estado todo el tiempo, entonces un cambio de volumen de V a $V + dV$ produce un cambio de energía

$$dE_r = \frac{dE_r}{dV} dV = -p_r dV \quad (16.51)$$

Este es el trabajo realizado sobre el sistema en el estado r para producir el cambio de volumen, y define la presión p_r del sistema en el estado r . Supongamos ahora que no tenemos la certeza de que el sistema está en el estado r sino que tenemos una distribución de probabilidades P_r (como ocurre si el sistema está en un baño calorífico); entonces la presión p está dada por el correspondiente promedio:

$$p = \sum_r P_r p_r = \sum_r P_r \left(-\frac{dE_r}{dV} \right) \quad (16.52)$$

y la (16.50) queda

$$\sum_r P_r dE_r = -p dV \quad (16.53)$$

Este es el *segundo resultado*. Pero debemos tener cuidado antes de afirmar que la magnitud que definimos mediante la (16.52) es efectivamente la presión. En nuestra deducción está implícita la suposición que el *único* efecto de cambiar el volumen es un cambio de los niveles de energía. En general esto no es cierto, pues en Mecánica Cuántica se demuestra que toda perturbación del sistema (como cambiar su volumen) induce *transiciones* entre los diferentes niveles de energía. Por lo tanto, incluso si tenemos la certeza de que partimos con el sistema en el estado r , podría no quedar en ese estado a medida que cambia el volumen. En ese caso la (16.53) no representaría el trabajo efectuado al cambiar el volumen del sistema. Sin embargo, se puede mostrar que la tasa de transiciones se vuelve despreciable *siempre y cuando la variación de la perturbación* (en este caso la variación del volumen) *sea suficientemente lenta*. Es decir, la tasa de transición se anula cuando la perturbación varía con infinita lentitud (este resultado se denomina *principio de Ehrenfest*). En otras palabras, el cambio de volumen debe ser *cuasiestático*. Pero ésta es justamente la forma como definimos en Termodinámica la presión y el trabajo asociado con ella. Luego la (16.52) define la presión del sistema y la (16.53) es el trabajo asociado a una variación reversible de su volumen. Podemos observar que análogamente a la (16.18) (donde ahora tenemos que calcular la derivada parcial a V constante), la presión (16.52) se puede escribir como

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta \quad (16.54)$$

Este resultado se deduce directamente, derivando la (16.15).

Finalmente, si sustituimos las (16.49) y (16.53) en la (16.45) obtenemos la relación termodinámica fundamental

$$dE = TdS - pdV \quad (16.55)$$

A partir de la presente deducción vemos que la (16.55) vale en general para estados de equilibrio infinitesimalmente próximos.

El equilibrio de un sistema con número variable de partículas en un baño calorífico

Hasta aquí hemos desarrollado dos puntos de vista para la Mecánica Estadística y ahora presentaremos un tercero. Primero consideramos un sistema aislado (Fig. 16.2) en el cual la energía E , el volumen V y el número de partículas N son fijos. La descripción estadística de este sistema se hace en base al peso estadístico $\Omega(E, V, N)$, lo cual conduce a la descripción termodinámica en términos de la entropía, definida por

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (16.56)$$

El segundo punto de vista parte de considerar un sistema en el cual T , V y N son fijos, esto es, el sistema está en contacto con un baño calorífico a la temperatura T (Fig. 16.3). En este caso, la descripción estadística se basa en la función de partición $Z(T, V, N)$, y lleva a una descripción termodinámica en términos de la energía libre de Helmholtz, pues de la (16.41) resulta

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (16.57)$$

En este caso la energía no es constante sino que fluctúa, pero para un sistema macroscópico esas fluctuaciones son en general muy pequeñas en términos relativos. Por lo tanto a los fines prácticos la energía tiene un valor bien definido, y al considerar las propiedades del sistema no tiene importancia si se lo considera a energía fija (aislado) o a temperatura fija (en un baño calorífico). Existen situaciones concretas, sin embargo, en las cuales estos puntos de vista resultan poco

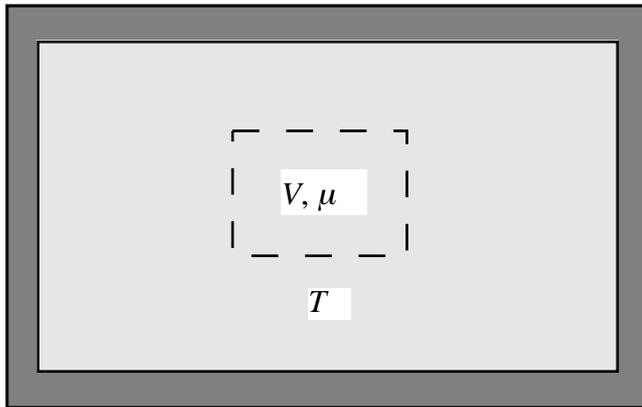


Fig. 16.5. Sistema de volumen V fijo en un baño calorífico/depósito de partículas a la temperatura T .

convenientes a los fines prácticos, dado que puede ser difícil el cálculo de los pesos estadísticos o de la función de partición para N fijo. Para estos casos, y también en aquellos en que N es variable, como ocurre para sistemas en los que tienen lugar reacciones químicas, resulta útil un tercer enfoque, que vamos a considerar ahora. Este punto de vista se obtiene considerando un sistema de volumen fijo en un baño calorífico a la temperatura T , pero ahora el baño calorífico actúa también como un *reservorio* (o depósito) de partículas, que puede intercambiar con el sistema. Se puede

imaginar, por ejemplo, que tenemos una gran extensión de un fluido, y que dentro de la misma consideramos una cierta porción, limitada por una superficie ideal fija. Esa porción constituye nuestro sistema, y el resto del fluido es al mismo tiempo el baño térmico y el reservorio de partículas. Por lo tanto, el contorno del sistema permite tanto la transferencia de energía como de partículas con el baño térmico/reservorio. En esta situación tanto la energía como el número de partículas del sistema fluctúan, pero en general esas fluctuaciones serán despreciables para un

sistema macroscópico. Por ejemplo, para un gas en equilibrio la *densidad media* dentro de un volumen de dimensiones macroscópicas está bien definida.

Veremos que para describir este sistema (Fig. 16.5) hay que asignar el potencial químico μ , además de T y V , y que las descripciones estadística y termodinámica llevan a dos nuevas cantidades: la *gran función de partición* $Z(T, V, \mu)$ y el *gran potencial* $U(T, V, \mu)$, relacionadas por

$$U(T, V, \mu) = -kTZ(T, V, \mu) \quad (16.58)$$

Este planteo es conveniente en muchas aplicaciones, como se verá oportunamente. Para desarrollar la correspondiente teoría vamos a generalizar el método que usamos para estudiar un sistema en un baño calorífico. La diferencia es que ahora además de haber intercambio de energía también hay intercambio de partículas. El sistema compuesto está aislado, tiene el volumen V_0 , y la energía E_0 y contiene N_0 partículas. Estas cantidades se dividen entre el sistema y el baño/reservorio. El volumen V del sistema está fijo, pero N puede variar, de modo que

$$N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (16.59)$$

Para cualquier valor dado de N , el sistema tiene una sucesión de estados, que supondremos están ordenados por energía creciente:

$$E_{N,1} \leq E_{N,2} \leq \dots \leq E_{N,r} \leq \dots \quad (16.60)$$

de modo que $E_{N,r}$ es la energía del r -ésimo estado de N partículas, que por brevedad llamaremos estado N, r . Claramente, si el sistema está en el estado N, r el baño/reservorio tiene la energía $E_0 - E_{N,r}$, contiene $N_0 - N$ partículas y ocupa el volumen $V_0 - V$. El peso estadístico de este estado es pues

$$\Omega_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) \quad (16.61)$$

La probabilidad $P_{N,r}$ de encontrar el sistema en el estado N, r se deduce del postulado de probabilidades iguales a priori y es

$$P_{N,r} = \text{cte.} \times \Omega_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) \quad (16.62)$$

y en términos de la entropía del baño/reservorio como

$$P_{N,r} = \text{cte.} \times e^{S_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N)/k} \quad (16.63)$$

Puesto que $E_0 \gg E_{N,r}$, $V_0 \gg V$ y $N_0 \gg N$, podemos escribir

$$S_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) = \left(S_B - \frac{\partial S_B}{\partial V_0} V \right) - \frac{\partial S_B}{\partial E_0} E_{N,r} - \frac{\partial S_B}{\partial N_0} N \quad (16.64)$$

donde $S_B = S(E_0, V_0, N_0)$ y $\partial S_B / \partial V_0 = (\partial S_B / \partial V_0)_{E_0, N_0}$, etc.. Pero

$$\frac{\partial S_B}{\partial E_0} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S_B}{\partial N_0} = -\frac{\mu}{T} \quad (16.65)$$

donde T y μ son la temperatura y el potencial químico del baño/reservorio, y en el equilibrio son iguales, respectivamente, a la temperatura y el potencial químico del sistema. Por lo tanto

$$S_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) = \left(S_B - \frac{\partial S_B}{\partial V_0} V \right) - \frac{E_{N,r}}{T} + \frac{\mu N}{T} \quad (16.66)$$

Podemos sustituir esta expresión en la (16.63), y como V se mantiene constante y sólo varían $E_{N,r}$ y N , podemos escribir

$$P_{N,r} = \text{cte.} \times e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (16.67)$$

La distribución de probabilidad correctamente normalizada es entonces

$$P_{N,r} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}}{Z} \quad (16.68)$$

donde hemos introducido la *gran función de partición* del sistema

$$Z \equiv Z(T, V, \mu) \equiv \sum_{N,r} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (16.69)$$

La (16.68) se denomina *distribución de Gibbs*, o *distribución gran canónica* y es el resultado básico a partir del cual se deducen las propiedades estadísticas de un sistema con un número variable de partículas, las cuales se pueden expresar en términos de Z (que es función de T , V y μ , pues ahora el número de partículas no es constante). La gran función de partición desempeña un rol central en esta teoría, del mismo modo que lo hace la función de partición Z para un sistema con un número fijo de partículas en un baño calorífico.

La (16.69) se puede escribir como

$$Z(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta\mu N} \quad (16.70)$$

donde

$$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_{N,r}} \quad (16.71)$$

es la función de partición ordinaria para N partículas.

Para expresar estos resultados en términos termodinámicos, deduciremos la expresión de la entropía que corresponde a la distribución de Gibbs (16.69). De acuerdo con la ec. (16.33) que da la entropía para una distribución general de probabilidad, tendremos en este caso

$$S = -k \sum_{N,r} P_{N,r} \ln P_{N,r} = -k \sum_{N,r} P_{N,r} (\beta\mu N - \beta E_{N,r} - \ln Z) \quad (16.72)$$

o sea

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T} + k \ln Z \quad (16.73)$$

donde

$$\bar{E} = \sum_{N,r} P_{N,r} E_{N,r} \quad , \quad \bar{N} = \sum_{N,r} P_{N,r} N \quad (16.74)$$

son la *energía media* y el *número medio de partículas* del sistema en el baño/reservorio.

A partir de la (16.73) podemos definir el *gran potencial* como

$$U \equiv U(T, V, \mu) \equiv -kT \ln Z(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} \quad (16.75)$$

Comparando esta ecuación con las ecs. (16.43) y (16.44), o sea

$$F \equiv F(T, V, N) \equiv -kT \ln Z(T, V, N) = \bar{E} - TS \quad (16.76)$$

vemos que la (16.75) es la generalización de la (16.76) para el caso de un número variable de partículas, en el cual la función de partición Z se reemplaza por la gran función de partición Z y la energía libre de Helmholtz F por el gran potencial U .

En el segundo miembro de la (16.75) figuran los valores medios de la energía y del número de partículas. Veremos ahora que por lo común las fluctuaciones son despreciables para los sistemas macroscópicos. Por lo tanto para esos sistemas los valores medios se pueden interpretar como los valores reales, bien definidos, de esas cantidades; en consecuencia omitiremos las “—” y entonces la (16.75) representa la definición puramente termodinámica del gran potencial.

Para calcular las fluctuaciones, partiremos de la expresión $U \equiv -kT \ln Z(T, V, \mu)$ y de las (16.68) y (16.69). Entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -kT \sum_{N,r} \frac{e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}}{Z} \beta N = - \sum_{N,r} P_{N,r} N = -\bar{N} \quad (16.77)$$

Derivando nuevamente esta expresión tenemos

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \sum_{N,r} \left(\frac{\partial P_{N,r}}{\partial \mu} \right)_{T,V} N \quad (16.78)$$

De la (16.68) tenemos

$$\frac{1}{P_{N,r}} \left(\frac{\partial P_{N,r}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \ln P_{N,r}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \beta N - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \beta(N - \bar{N}) \quad (16.79)$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = - \sum_{N,r} \beta N P_{N,r} (N - \bar{N}) = -\beta(\overline{N^2} - \bar{N}^2) = -\beta(\Delta N)^2 \quad (16.80)$$

donde ΔN es la desviación standard de N . Por consiguiente

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \frac{\left[-kT \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} \right]^{1/2}}{- \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V}} \quad (16.81)$$

Pero a partir de sus definiciones, sabemos que μ es una variable intensiva y U es extensiva. Entonces resulta

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (16.82)$$

Para un sistema macroscópico con $N \sim 10^{23}$ resulta $\Delta N / \bar{N} \sim 10^{-11}$, de modo que las fluctuaciones son insignificantes y a los fines prácticos N está bien determinado, de modo semejante a lo que ocurre con la energía de un sistema en un baño calorífico. En el presente caso se vuelve a obtener el mismo resultado para las fluctuaciones de la energía.

Para deducir las consecuencias termodinámicas de la (16.75) usamos la relación de Euler (8.46)

$$G = E - TS + pV = \mu N \quad (16.83)$$

Comparando ambas expresiones vemos que

$$U = -pV \quad (16.84)$$

Diferenciando la (16.75) obtenemos

$$dU = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \quad (16.85)$$

pero de la relación fundamental

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (16.86)$$

resulta

$$dU = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (16.87)$$

de donde se deducen las relaciones termodinámicas siguientes (con T , V , μ como variables independientes):

$$S = - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (16.88)$$

La Tercera Ley

Para terminar de examinar la relación entre la Mecánica Estadística y los postulados básicos de la Termodinámica clásica, vamos a examinar la Tercera Ley. Si se parte de la Mecánica Estadís-

tica, el valor de la entropía de cualquier sistema está completamente determinado. Si numeramos los niveles de energía de un sistema, *sin repetición*, en la forma

$$E_1 < E_2 < \dots < E_r < \dots \quad (16.89)$$

siendo g_r la degeneración del nivel E_r , entonces la probabilidad que un sistema a la temperatura T se encuentra en el nivel E_r está dada por la (16.17):

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (16.90)$$

Si la temperatura es suficientemente baja, de modo que

$$E_2 - E_1 \gg kT \quad (16.91)$$

entonces la (16.90) difiere apreciablemente de cero solamente para $r = 1$. Esto es:

$$P(E_1) \approx 1, \quad P(E_r) \approx 0 \quad \text{si } r > 1 \quad (16.92)$$

de modo que necesariamente el sistema se encuentra en el nivel de energía más bajo E_1 , que está degenerado g_1 veces. Por lo tanto a temperaturas suficientemente bajas de modo que se cumpla la (16.91), la entropía está dada, a partir de la definición general de Boltzmann (16.1), por

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln g_1 \quad (16.93)$$

Los teóricos creen que en general el estado fundamental de cualquier sistema no es degenerado, esto es, que $g_1 = 1$. Esta es en realidad una conjetura, pues no se cuenta con una demostración, pero se cumple en todos los casos en que se ha podido determinar explícitamente el estado fundamental. Si la conjetura es correcta, se deduce que la entropía de cualquier sistema se anula en el cero absoluto, esto es

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (16.94)$$

Supongamos ahora que dicha conjetura no fuera correcta. No es difícil ver que la entropía de un sistema de N partículas, a una temperatura finita no nula, es del orden de kN con $N \sim 10^{23}$. Pero entonces $k \ln g_1$ es del todo despreciable frente a kN , incluso si se tuviese que $g_1 \sim N$. Por lo tanto, a los efectos prácticos, la (16.94) se cumple siempre. Solo fallaría si se tuviese $g_1 \sim e^N$, lo cual suena a todas luces absurdo.

Debe quedar claro que nuestros argumentos dependen crucialmente de que los niveles de energía sean *discretos*. Por lo tanto es una consecuencia de la Mecánica Cuántica. Si los niveles de energía formaran un continuo, de acuerdo con la física clásica, no se podrían escribir las desigualdades (16.89) y los razonamientos anteriores no se podrían hacer.

Estos resultados son equivalentes a la Tercera Ley, y muestran que la misma es una consecuencia de la Mecánica Estadística cuando la energía del sistema está cuantificada.