

CBPF-MO-003/88

TERMODINAMICA FENOMENOLOGICA Y ESTADISTICA

por

J.S. HELMAN and B. GRINSTEIN*†

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

*Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México 14, D.F.,
07000, México

†Actualmente en Fermilab, Batavia, Ill. 60510, U.S.A.

INDICE

PROLOGO

1	INTRODUCCION	1
1.1	<u>Trabajo, Energía y el Inicio de la Termodinámica</u>	1-4
1.2	<u>Los Cuatro Principios de la Termodinámica</u>	4-6
1.3	<u>Termodinámica Fenomenológica y Termodinámica Estadística</u>	6-7
2	TERMODINAMICA FENOMENOLOGICA	8
2.1	<u>Sistemas Termodinámicos</u>	8-11
2.2	<u>El Principio Cero</u>	11-4
2.3	<u>El Primer Principio</u>	14-20
2.4	<u>Calor Específico. Transformaciones</u>	20-33
2.5	<u>Ciclo de Carnot</u>	34-40
2.6	<u>Teorema de Carnot</u>	40-3
2.6.1	Demostración de Carnot: 1824	43-8
2.6.2	Demostración de Clausius	48-51
2.6.3	Demostración de Kelvin	51-2
2.7	<u>Teorema de Clausius</u>	52-61
2.7.1	Entropía	61-9
2.8	<u>Funciones Termodinámicas</u>	69-76
2.9	<u>El Tercer Principio</u>	76-86
3	TEORIA CINETICA DE GASES	87
3.1	<u>Teorema Virial</u>	87-96
3.2	<u>Teoría de Maxwell</u>	96-104
3.3	<u>Hipótesis Ergódica</u>	104-6
3.4	<u>Teoría de Boltzmann</u>	106-8

3.4.1 Distribuciones	108-33
----------------------------	--------

APENDICES:

1 SUPERCONDUCTIVIDAD: ANALISIS TERMODINAMICO DE LA TRANSI- CIÓN DE FASE CON CAMPO MAGNÉTICO	133-44
2 MAGNETIZACIÓN DE UNA RED DE SPINS 1/2. APLICACIÓN DEL METODO COMBINATORIO	145-47
3 MOVIMIENTO BROWNIANO	149-55
4 DISTRIBUCIONES	156-67
NOTAS	158-60
BIBLIOGRAFIA	161

PROLOGO

Los principios de la Termodinámica son sutiles en su significado y aplicaciones. El esclarecimiento de los mismos y su interpretación microscópica constituyó el trabajo de muchas personas durante mucho tiempo. Cuando una disciplina del conocimiento humano está suficientemente explorada, muchas veces es posible resumir los resultados en un número pequeño de axiomas, a partir de los cuales estos resultados pueden ser reproducidos. Este es el caso de la termodinámica fenomenológica, y es muy común que en los textos ésta sea expuesta en forma axiomática y sus principios aplicados a casos particulares. Sin embargo, una exposición axiomática generalmente no deja percibir el sentido físico de los conceptos introducidos y la mera resolución de problemas no llena este vacío conceptual. En esta monografía se adopta un enfoque más histórico que muestra por qué y en qué contexto los conceptos fundamentales de la termodinámica tuvieron que ser introducidos. Esperamos que de esta manera el lector pueda comprender más fácilmente y de forma amena conceptos tales como entropía, ergodismo, reversibilidad y otros que tradicionalmente son fuente de confusión.

Dedico (JSH) este libro como homenaje a un gran Profesor que tuve hace más de 20 años en la Universidad de Córdoba, Argentina, el Dr. Jorge P. Staricco, cuyo curso sobre el tema me motivó para una comprensión más completa y cuyo espíritu domina en gran parte de esta obra.

Queremos agradecer al Dr. Feliciano Sánchez Sinencio por una prolija y crítica revisión del manuscrito y al Dr. J.J. Giambiagi por sus comentarios y estímulo para la publicación del mismo.

1 INTRODUCCION

1.1 Trabajo, Energía y el Inicio de la Termodinámica.

En mecánica se saben dos cosas fundamentales cuando se trata con un sistema: se sabe cuándo habrá una transformación y cuánto vale esa transformación. Es decir, estamos en un estado inicial E_1 y pasamos a un estado final E_2 ; el pasaje tiene un valor determinado y éste está expresado por la ley de conservación de la energía. La energía entregada está compensada por la energía que pierde el sistema. Si U es la energía mecánica del sistema y L el trabajo realizado por el mismo, entonces

$$\Delta U = -L.$$

En síntesis: tenemos un sistema "policia" para averiguar cuánto vale el pasaje de E_1 a E_2 .

También sabemos en mecánica cuándo un sistema puede pasar de E_1 a E_2 o cuándo de E_2 a E_1 ; en una palabra, las transformaciones mecánicas puras tiene un sentido. Esto es lo que dice el principio de Lejeune-Dirichlet: Todo sistema aislado tiende a un estado de energía potencial mínima. Esto es, hay un principio que establece el sentido de las transformaciones mecánicas.

Se trata de saber lo siguiente: ¿estos principios que va-

len en la mecánica, o sea cuando las transformaciones son puramente mecánicas, se conservan al ampliar el campo a todos los fenómenos naturales?

Esto es, ¿los intercambios de calor, de electricidad, etc. pueden ser colocados dentro de estos principios? ¿Podemos determinar cuánto cuesta una transformación en la cual se intercambia calor? y cuando éste se intercambia, ¿podemos saber cuál es el sentido de la transformación?

En una palabra, se trata de saber si estos dos grandes principios de la mecánica se pueden generalizar en el caso en que el sistema que evoluciona no sea puramente mecánico sino que sea un sistema natural.

Lo curioso es lo siguiente: el hombre nunca hace las cosas sistemáticamente; la termodinámica no empezó con este cuadro tan bonito; solamente ahora podemos decir esto. Nadie se sentó en una silla y dijo: "Voy a extender el principio de conservación de la energía; voy a extender el principio de que las transformaciones mecánicas tienen un sentido". No, la termodinámica tiene un origen espurio, empezó con observaciones muy triviales.

La termodinámica empezó como ciencia a mediados del siglo pasado. Más o menos por 1824 un señor Sadi Carnot hizo toda una teoría para explicar el rendimiento de las máquinas térmicas;

ya se conocían las máquinas térmicas pero se quería saber de qué dependía su rendimiento.

Por lo pronto en aquella época se creía que el calor era algo muy parecido a la materia, que era una materia muy sutil pero su comportamiento fenomenológico era igual al de la materia. Los cuerpos tenían calor, como tenían materia y en las transformaciones no se perdía calor sino que se degradaba. Se hacía la siguiente similitud: un cuerpo tiene una cierta masa, cuando cae ésta no se pierde sino que se degrada energéticamente: al caer lo que ha pasado es que el sistema ha perdido energía potencial pero la masa se ha conservado (a todo esto hay que decirlo para explicar por qué aparece la termodinámica, de otra forma su estudio no tiene sentido).

Lo mismo creía Sadi Carnot. Cuando una cierta cantidad de calor pasa de una fuente caliente a una temperatura T_1 a otra fría a temperatura T_2 , la cantidad de calor Q se conserva y lo que ha perdido la cantidad de calor es temperatura. Así que para Sadi Carnot y todos los anteriores a él, los cuerpos tienen calor y lo que hacen es mantenerlo. (Yo tengo calor y cuando la temperatura mía pasa de T_1 a T_2 yo he degradado mi cantidad de calor). Esa era la teoría del calor.

Con esta teoría, en 1824, Carnot demostró que el rendimiento de una máquina térmica, o sea la relación entre el trabajo que

puede realizar absorbiendo calor de una fuente caliente y esa cantidad de calor, es una función universal de T_1 y T_2 que no depende para nada del ciclo de la máquina. Esto estaba de acuerdo con la experiencia que ya se tenía a través del uso de las máquinas térmicas que se conocían en la época.

1.2 Los Cuatro Principios de la Termodinámica.

En 1849 Joule presenta ante Kelvin los resultados de un trabajo, diciendo que en su fábrica ha comprobado que el calor se puede transformar en energía mecánica. Habla de su cervecería, de la caloría, de una cierta relación constante, etc., etc.. Kelvin es la persona que se da cuenta de la tremenda barbaridad que ha dicho Joule: Que el calor se transforma en trabajo. Kelvin se da cuenta también de que si ésto es cierto entonces la hipótesis en que se basa el teorema de Carnot está equivocada.

Kelvin es para Joule lo que más adelante Planck sería para Einstein, en el sentido de que Planck llamó inicialmente la atención sobre los trabajos de Einstein.

Entonces, si es cierto lo que dice Joule, en el teorema de Carnot hay algo que está equivocado. Pero resulta que este teorema en la práctica anda bien. Entonces, si aceptamos lo que dice Joule, hay que demostrar el teorema de Carnot pero cambiando la hipótesis sobre el calor; para ésto Kelvin se ve en la necesidad de crear un segundo principio. El segundo principio nace de la necesidad.

de demostrar el teorema de Carnot borrando la idea de calor y a ésta hay que borrarla porque Joule ha demostrado que el calor se transforma en trabajo, es decir, que los cuerpos no tienen calor, sino que éste es una forma de la energía.

Entonces hay que aceptar un primer principio que es la experiencia de Joule para borrar la teoría anterior del calor y hay que crear un segundo principio porque de otra forma el teorema de Carnot queda en el aire, pero se sabe que el teorema de Carnot anda bien. Así nacieron los principios de la termodinámica.

Los otros principios, el tercer principio y el principio cero son mucho más modernos. El principio cero es simplemente una acotación de Fowler. Dice lo siguiente: Si A está en equilibrio con B y B está en equilibrio con C, entonces A está en equilibrio con C. Si no se acepta esto no podría usarse el termómetro (todo el mundo siempre que empleó un termómetro empleó el principio de transitividad del equilibrio térmico). Y veremos que con el principio cero puede caracterizarse en forma fenomenológica el concepto de temperatura.

En cuanto al tercer principio, éste nace del hecho fundamental de que la termodinámica trabaja con funciones de estado; las funciones de estado que vamos a definir: energía interna, entalpía, entropía, potencial termodinámico, son funciones potencia-

les y las funciones potenciales están definidas siempre a menos de una constante. Nos enfrentamos al problema de saber si se puede elegir de alguna manera adecuada un cero de la función de estado; con la energía interna no hay ninguna dificultad pero con la entropía sí. Para poder hacer algo en este respecto Planck y Nernst debieron postular el tercer principio de la termodinámica.

1.3 Termodinámica Fenomenológica y Termodinámica Estadística.

En termodinámica fenomenológica está prohibido hablar de fotón, electrón, protón, etc., no se puede decir una sola palabra que aluda a la constitución de la materia. La materia está representada en termodinámica solo a través de un parámetro: la masa.

Esto no es así con la termodinámica estadística. Uno puede hacer una teoría explicativa mediante ciertas hipótesis acerca de la constitución de la materia, que nos aclara qué son las funciones de estado.

En termodinámica fenomenológica no se habla de un sistema particular, o una forma determinada de energía; se pretende hacer una gramática para cualquier sistema. Esto siempre que el sistema no presente dificultades en el sentido de que no se conozcan los parámetros que lo definen. Por ejemplo, hay que tener precaución cuando se habla de termodinámica aplicada al uni-

verso, sencillamente porque no se conoce bien el universo, no se tienen los parámetros para definirlo. Al pretender aplicar la termodinámica al universo sin definir adecuadamente los parámetros usados para determinarlo se dicen disparates como "La entropía mide la degeneración del universo" y se habla acerca de la "muerte térmica", etc.

La termodinámica solamente puede aplicarse a sistemas que se encuentran perfectamente descritos, es decir cuyos parámetros se conocen en su totalidad.

2 TERMODINAMICA FENOMENOLOGICA

2.1 Sistemas termodinámicos

Desde Galileo el conocimiento físico se desarrolla basándose en la información que se obtiene deliberadamente de la naturaleza por el simple método de medir las magnitudes que varían durante un fenómeno y el posterior esfuerzo para hallar relaciones numéricas entre esas magnitudes.

Este procedimiento constituye en sí una definición de lo que debe entenderse por conocimiento físico. Este fué el gran descubrimiento de Galileo al crear el primer gran capítulo de la física que es la dinámica.

Es claro que cuando una determinada categoría de fenómenos ha sido suficientemente bien investigada y se dispone de leyes precisas y generales se intenta encontrar modelos materiales que se comporten de acuerdo a aquellas leyes; como ejemplo tenemos la teoría cinética de los gases que consiste en atribuir una determinada estructura a los mismos por medio de un conjunto de hipótesis. El conjunto de hipótesis constituye el modelo gaseoso. A partir de estas hipótesis se deducen las mismas leyes que habían sido halladas experimentalmente y cuya validez era por lo tanto independiente del modelo supuesto.

El valor fundamental de un modelo físico es probablemente eurístico, o dicho de otra manera, su importancia radica en el

hecho de que orienta la forma de atacar los fenómenos que él abarca, pero es innegable que el soporte del modelo lo constituyen las leyes que rigen los fenómenos, obtenidas y verificadas por la experiencia.

Resulta fundamental por lo tanto, establecer leyes físicas que abarquen todo tipo de fenómenos independientemente de cualquier hipótesis.

La termodinámica tiene por objeto establecer estas leyes fenomenológicas para los procesos de intercambio entre un sistema natural y el medio exterior, especialmente intercambios energéticos.

Esta definición obliga a su vez a definir independientemente de cualquier modelo particular lo que ha de entenderse por sistema natural y medio exterior.

Por sistema natural entendemos la materia y cualquier forma de energía, pero diremos que el mismo está determinado cuando podamos decir cuáles son los parámetros o variables de estado que lo caracterizan y cuáles son los límites de las mismas.

En general designaremos con $S_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ un sistema con parámetros x_1, x_2, \dots, x_n ; estos últimos pueden ser, por ejemplo, presión y densidad para un gas.

Diremos que el sistema se ha modificado cuando sus variables de estado han pasado de un valor genérico X_1 (inicial) a otro va-

lor X_f (final). Nuestro conocimiento es solamente de X_i y X_f mas no de los valores intermedios: ésto se llama modificación. En cambio cuando conocemos el valor inicial X_i , el valor final X_f y todos los valores intermedios que toman las variables durante el transcurso de la evolución decimos que conocemos la transformación del sistema, para lo cual tenemos que conocer X en función del tiempo. La diferencia fundamental entre modificación y transformación es matemática. En efecto, en la realidad los sistemas siempre se transforman, lo que sucede es que en un caso solo conocemos los valores inicial y final y en el otro toda la evolución del sistema.

Ejemplo: En general el trabajo es dado por una expresión de la forma

$$\tau = \int_{AB} \vec{f} \cdot d\vec{s} = \int_{AB} (X(x,y,z)dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz),$$

o sea, es una funcional. Debemos conocer $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$ para poder integrar y el trabajo depende del camino. Pero si \vec{f} es tal que

$$\vec{f} = \nabla U$$

donde ∇U denota gradiente de U , entonces

$$\tau = U(B) - U(A),$$

y en este caso el trabajo es una función.

Siempre que $\vec{f} = \nabla U$ diremos que el trabajo es una función de estado y cuando éste no sea el caso diremos que el tra-

bajo es una función de línea. En el primer caso se trata de una función y la podemos tabular, mientras que en el segundo se trata de una funcional y no la podemos tabular.

2.2. El Principio Cero.

Equilibrio térmico: Cuando un sistema se encuentra separado del medio exterior por una superficie tal que impide el intercambio energético entre el sistema y el medio exterior (superficie adiabática), la experiencia demuestra que al cabo de un cierto tiempo el sistema adquiere un estado de equilibrio, es decir que no hay ulterior modificación de sus propiedades.

También puede hablarse de equilibrio entre sistemas, cuando varios de ellos, puestos en contacto o no, han alcanzado una situación tal que a partir de ella sus propiedades permanecen inalteradas.

El concepto de equilibrio térmico merece ser tratado con más precisión. Las primeras ideas acerca del mismo fueron un resultado del empleo del termómetro de gas o líquido y estaban vinculadas directamente a las medidas realizadas con esos instrumentos. Sin embargo con el tiempo se fue comprendiendo que lo característico de los estados de equilibrio podía ser enunciado con absoluta independencia de la definición de termómetro y de su empleo y que el hecho fundamental residía en la existencia de una relación entre las variables de estado de los sistemas que se hallan en equilibrio.

Sean dos sistemas S_1 y S_2 , el primero con n variables y el segundo con m . La experiencia indica que si ambos están en equilibrio térmico no hace falta el conocimiento de $n + m$ variables sino que la condición de equilibrio térmico implica conocer una variable menos, o sea $n + m - 1$ variables.

Esto significa que entre las $n + m$ variables de ambos sistemas cuando están en equilibrio térmico debe existir una relación

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_m) = 0. \quad (1)$$

Denotaremos el equilibrio de dos sistemas S_1 y S_2 por S_1 eq. S_2 .

Es claro que si consideramos un tercer sistema

$S_3(z_1, z_2, \dots, z_p)$ y comprobamos que S_2 está en equilibrio con S_3 debe existir otra relación de la forma

$$f_2(y_1, y_2, \dots, y_m, z_1, z_2, \dots, z_p) = 0. \quad (2)$$

¿Ahora bien, si S_1 está en equilibrio con S_2 , lo estará también con S_3 ? Esto en general no se puede demostrar, la experiencia lo demuestra en los casos particulares y como es esencial para la teoría, lo admitimos como postulado y será nuestro postulado cero. Tal es el denominado principio cero de la termodinámica (Fowler) que puede enunciarse así: El equilibrio térmico es transitivo.

Esto significa que tiene que existir una tercera función f_3 que vincula las variables x_i y z_j :

$$f_3(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, \dots, z_p) = 0. \quad (3)$$

Entonces, resumiendo, si tenemos tres sistemas

$$S_1(\bar{x}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$S_2(\bar{y}_j) \quad (j = 1, 2, \dots, m)$$

$$S_3(z_k) \quad (k = 1, 2, \dots, p)$$

y

$$S_1 \text{ eq. } S_2, \quad S_2 \text{ eq. } S_3$$

el principio cero nos dice que:

$$S_1 \text{ eq. } S_3.$$

Se puede deducir de las relaciones (1), (2) y (3) (ésto lo hizo Caratheodory) que es posible escribir

$$F_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = \theta \quad (4)$$

$$F_2(y_1, y_2, \dots, y_m) = \theta \quad (5)$$

$$F_3(z_1, z_2, \dots, z_p) = \theta \quad (6)$$

donde θ es el mismo para las tres funciones. Pasar de las ecuaciones (4), (5) y (6) a las ecuaciones (1), (2) y (3) es fácil, pero no es trivial llegar a estas últimas partiendo de las prime-

ras.

Es claro que θ no es único, puedo tomar log, raíz, etc. y entonces obtengo otros θ . A estos θ , o variables de separación, se les llama temperatura empírica. A cada una de las funciones anteriores se le llama función de estado.

Se dice que una variable de una función de estado es termométrica cuando θ es función monótona de ella. La densidad del agua no es una variable termométrica.

2.3 El Primer Principio.

Un sistema termodinámico descrito por las coordenadas presión p , volumen V y temperatura T y cuya ecuación de estado es $pV = nRT$ donde n es el número de moles del sistema y R es una constante, se llama gas ideal. Como veremos más adelante, podemos definir equivalentemente al gas ideal como un conjunto de partículas que solo interaccionan con las paredes del recipiente que las contiene y no entre ellas. En realidad para que un gas ideal fuera de equilibrio llegue a un estado de equilibrio se requiere de una pequeña interacción entre las partículas pero podemos suponer que ésta es despreciable una vez que el sistema alcanzó el estado de equilibrio.

El gas ideal es el sistema termodinámico más simple. Sin embargo, en muchos casos, tiene la virtud de ser una buena primera aproxima-

ción a sistemas reales y será usado con frecuencia en lo sucesivo para ejemplificar la aplicación de las leyes termodinámicas. En este sentido el rol del gas ideal en termodinámica es análogo al del oscilador armónico en mecánica clásica y cuántica.

Consideremos una transformación cíclica. Un gas ideal que se expande isotérmicamente de E_1 a E_2 , se comprime isobáricamente de E_2 a E_3 y se comprime isométricamente de E_3 a E_1 , (Fig. 1)

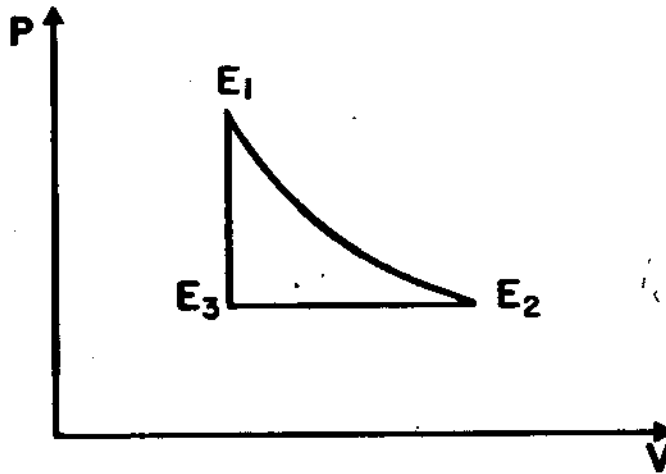


Figura 1

Si designamos con L el trabajo realizado por el sistema y con Q la cantidad de energía entregada al sistemas en forma diferente de trabajo, por el medio exterior (ésto es lo que llamamos "cantidad de calor"), el principio de equivalencia de Joule conocido como el primer principio de la termodinámica establece que: en todo ciclo cerrado, independiente del sistema que lo realiza y sólo dependiente del sistema de unidades empleado, se cumple que

$\oint \delta L$ = constante adimensional,

y el valor de esta constante adimensional depende de las unidades en que se mide L y Q. Si utilizamos las mismas unidades entonces la constante adimensional es 1 y

$$L = Q$$

La expresión diferencial de este principio es la siguiente.

En un ciclo cerrado

$$L = \oint \delta L,$$

ponemos δL porque en general δL no es un diferencial total y entonces L es una función de línea.

Además

$$Q = \oint \delta Q,$$

donde δQ significa nuevamente una variación infinitesimal; Q es también en general una función de línea.

El primer principio entonces establece que

$$Q-L = \oint (\delta Q - \delta L) = 0$$

para cualquier ciclo cerrado. Esto significa que el integrando es un diferencial total, o sea

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (7)$$

Entonces el primer principio nos lleva a que existe una función de estado tal que su diferencial total es igual a la diferencia entre la cantidad de calor absorbida por el sistema y el trabajo realizado por el sistema.

Lo notable en la ecuación (7) es que la diferencia de dos expresiones Pfaffianas sea un diferencial total.

La ecuación (7) puede también escribirse

$$\delta Q = dU + \delta L, \quad (8)$$

Cuando el sistema no intercambia calor con el exterior (sistemas puramente mecánicos) $\delta Q = 0$, y entonces la ecuación (8) se reduce a

$$dU + \delta L = 0 \quad (9)$$

e integrando

$$\Delta U = -L.$$

La ecuación (8) es una extensión del principio de conservación de la energía a sistemas que no son puramente mecánicos. En resumen, la ecuación (7) es la expresión diferencial del primer principio de la termodinámica y establece en forma general que para toda transformación infinitesimal de un sistema existe una función de esta-

do denominada energía interna tal que su diferencial total es igual a la diferencia entre la cantidad de calor absorbida por el sistema del medio exterior y el trabajo realizado por el sistema. La ecuación (7) generaliza la ecuación (9) llamada principio de conservación de la energía mecánica.¹

Un caso particular importante del primer principio es el siguiente: Supongamos que el sistema realiza un trabajo solo de dilatación; en este caso

$$\delta L = p dV$$

y entonces la ecuación (8) se escribe

$$\delta Q = dU + p dV.$$

Si p es constante entonces podemos escribir

$$\delta Q = dU + d(pV)$$

o sea

$$\delta Q = d(U + pV) \tag{10}$$

y ahora resulta que δQ es un diferencial total y la función integrada es

$$H = U + pV$$

que llamamos entalpía. La entalpía es entonces una función de estado. Podemos escribir

$$(\delta Q)_V = dU \quad (11)$$

$$(\delta Q)_P = dH \quad (12)$$

e integrando

$$Q_V = U_2 - U_1$$

$$Q_P = H_2 - H_1$$

y ésta es la famosa ley de Hess. La cantidad de calor intercambiada a volumen constante es igual a la variación de energía interna y la cantidad de calor intercambiada a presión constante es igual a la variación de entalpía. En este caso podemos realizar las integrales porque conocemos el camino de integración: en un caso es $V = \text{const.}$ y en el otro $p = \text{const.}$ En química las reacciones son casi siempre a V constante o a p constante porque se realizan en un matraz o al aire libre.

2.4 Calor Específico. Transformaciones.

Se denomina capacidad calorífica de una transformación a la cantidad

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

donde δQ es el calor intercambiado por el sistema y dT la variación de temperatura durante la transformación.

Cuando C se mantiene constante a lo largo de la transformación se dice que ésta es politrópica.

Casos particulares son: cuando la transformación es isotérmica $C = \infty$ y cuando es adiabática $C = 0$.

La energía interna es una función de estado dependiente de ciertos parámetros, por ejemplo

$$U = U(p, V, T)$$

pero en el caso de los gases en equilibrio se demuestra que existe una función de estado que relaciona p , V y T , entonces para los gases U se podrá expresar como función de solamente dos de estas variables, por ejemplo

$$U = U(V, T). \quad (\text{para los gases}) \quad (13)$$

Trataremos de expresar ahora la capacidad calorífica a volumen constante en términos de la energía interna.

Por definición

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{dT} \quad (14)$$

pero de la ecuación (11). $(\delta Q)_V = dU$, y usando la ecuación (13), teniendo en cuenta que $V = \text{const}$,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT;$$

reemplazando en la ecuación (14) obtenemos

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (15)$$

o sea que a volumen constante la capacidad calorífica de los gases está dada directamente por la derivada parcial de la energía interna respecto a la temperatura².

Un caso particular importante es el de los gases ideales. El experimento de Joule demuestra que para gases ideales la energía interna es solo función de la temperatura. En este caso la ecuación (15) se escribe

$$C_v = \frac{dU}{dT}.$$

La capacidad calorífica a volumen constante de un gas ideal es igual a la derivada total de la energía interna U con respecto a la temperatura T .

Para un gas ideal la Ec. (10) se reduce a

$$\delta Q = C_v dT + p dV. \quad (16)$$

La entalpía $H = U + pV$, usando la ecuación de estado de los gases ideales $pV = nRT$, toma la forma

$$H = U(T) + nRT$$

y por lo tanto H depende solo de T ; entonces para los gases ideales una transformación isotérmica es isoenergética e isoentálpica.

Así como vimos que para gases ideales $C_v = \frac{dU}{dT}$, puede demostrarse que

$$C_p = \frac{dH}{dT}.$$

En efecto

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT}$$

y de (12) tenemos que $(\delta Q)_p = dH$.

También para un gas ideal

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

de donde

$$C_p = C_v + nR.$$

Así, la diferencia de capacidades caloríficas a presión y volumen constante depende del número de moles; definiendo el calor específico como la capacidad calorífica por mol $c = \frac{C}{n}$, obtenemos que la diferencia de los calores específicos a presión y volumen constante de un gas ideal es constante:

$$c_p = c_v + R. \tag{17}$$

Esta ecuación se conoce como fórmula de Meyer.

Es interesante también que el cociente de los calores específicos es constante, pero esto no puede demostrarse dentro de la termodinámica fenomenológica porque esa constante depende del número de átomos que constituyen la molécula del gas.

La ecuación (16) puede ser escrita en forma más útil para otras aplicaciones si se desarrolla

$$d(pV) = pdV + Vdp$$

$$pdV = d(pV) - Vdp$$

pero $d(pV) = RdT$

entonces $pdV = RdT - Vdp$.

Así, (16) puede escribirse como $\delta Q = C_V dT + RdT - Vdp$ y utilizando (17) obtenemos

$$\delta Q = C_p dT - Vdp$$

que en ocasiones es más cómoda que (16).

Transformación isotérmica.

Supongamos un mol de gas ideal que se transforma isotérmicamente entre dos estados E_1 y E_2 , (Fig. 2).

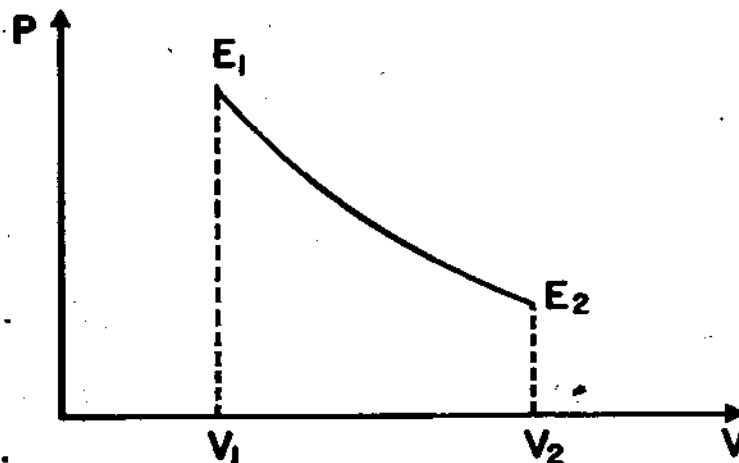


Figura 2

Durante esta transformación T se mantiene constante y por lo tanto $dU = 0$. Entonces el primer principio indica que

$$\delta Q = \delta L$$

o sea todo el calor absorbido por el sistema se convierte en energía mecánica. Como el trabajo es de expansión

$$\delta L = p dv = \frac{RT}{V} dv$$

y de aquí deducimos el trabajo realizado por el sistema

$$L = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Como $V_2 > V_1$, $\ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ y el trabajo es positivo. Además como $T = \text{const.}$ entonces $U = \text{const.}$ y $H = \text{const.}$

Transformación adiabática.

Se denomina transformación adiabática a aquella que realiza un sistema sin intercambiar calor con el medio exterior.

(Fig. 3).

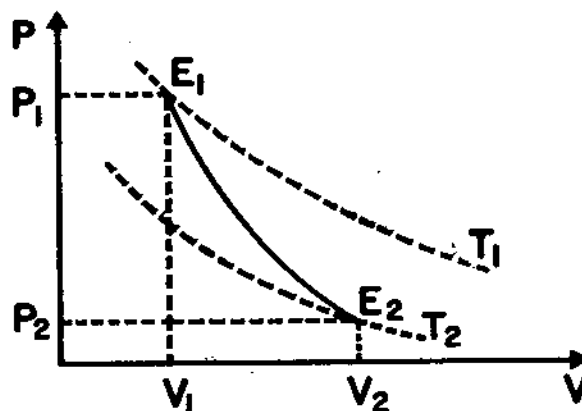


Figura 3

En este caso $\delta Q = 0$ y el primer principio indica que

$$dU + \delta L = 0,$$

o sea que todo trabajo que realiza el sistema se hace a expensas de la pérdida de energía interna. Usando (16) tenemos

$$C_v dT + pdV = 0$$

como ecuación diferencial de las transformaciones adiabáticas. Esta puede escribirse como

$$C_v dT = -pdV$$

que nos dice que en toda expansión adiabática hay enfriamiento porque el trabajo es positivo y entonces dT es negativo.

Usando la ecuación de estado $p = nRT/V$ es posible hallar la relación p, V para un gas ideal en una transformación adiabática

$$C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

$$C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

y como $nR = C_p - C_v$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = 0.$$

Llamando $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ (la experiencia demuestra que γ es una constante para cada gas; para demostrarlo teóricamente es necesario usar la teoría cinética de gases), obtenemos

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$$

o bien

$$T V^{\gamma-1} = \text{const.}$$

o también, usando la ecuación de estado,

$$pV^{\gamma} = \text{const.} \quad (18)$$

La ecuación (18) es conocida como ecuación de Poisson para transformaciones adiabáticas.

Durante esta transformación la variación de energía interna se debe a la variación de temperatura

$$dU = C_V dT$$

y como hemos supuesto que γ es constante entonces C_V es constante y podemos integrar:

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1);$$

de la ecuación (27)

$$L = -C_V (T_2 - T_1) = C_V (T_1 - T_2)$$

o usando la ecuación de estado

$$L = \frac{C_V}{R} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

e introduciendo γ

$$L = \frac{1}{\gamma-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2).$$

En cuanto a la entalpía: $dH = d(U+pV) = C_v dT + R dT = C_p dT$ y

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1).$$

Hemos visto que

$$\delta Q = C_v dT + p dv \quad (19)$$

no es un diferencial exacto ya que

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} \neq \frac{\partial p}{\partial T};$$

pero si dividimos ambos miembros de la ecuación (19) por T

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{p}{T} dv$$

y consideramos el caso de un gas ideal en que $pV = nRT$ y C_v no depende del volúmen, entonces

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

es un diferencial exacto. A esta nueva función de estado que hemos encontrado la llamamos entropía y la denotamos por S.

$$ds = \frac{\delta Q}{T}$$

e integrando

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} .$$

Para un gas ideal el primer principio basta para demostrar que la inversa de la temperatura absoluta es un factor integrante de la cantidad de calor.

¿Será cierto que $1/T$ es un factor integrante para cualquier sistema y cualquier evolución? Para probar que es así para cualquier sistema y cualquier evolución es necesario introducir el segundo principio.

La entropía es una función importante porque permite calcular fácilmente el calor absorbido por un sistema; en efecto

$$\delta Q = T dS$$

y conociendo $T = T(S)$ basta integrar. Así como el diagrama p, V permite deducir el trabajo hecho, el diagrama T, S permite deducir el calor absorbido por el sistema.

Transformación Politrópica.

Como ya vimos, transformaciones politrópicas son aquellas durante las cuales $C = \frac{\delta Q}{dT}$ permanece constante.

Entonces la ecuación

$$\delta Q = C_v dT + p dV$$

puede escribirse como

$$CdT = C_v dT + pdv.$$

Usando la ecuación de estado del gas ideal:

$$(C_v - C) \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{C_v - C} \frac{dv}{V} = 0$$

e integrando obtenemos

$$T V^{m-1} = \text{const.} \quad (20)$$

donde hemos definido

$$m = 1 + \frac{C_p - C_v}{C_v - C} = \frac{C_p - C}{C_v - C}.$$

Usando la ecuación de estado, (20) puede escribirse

$$pV^m = \text{const.}$$

A m se le llama exponente politrópico y la ecuación (20) es una generalización de la ecuación de Poisson.

Para transformaciones isotérmicas $C = \infty$ $m = 1$

Para transformaciones adiabáticas $C = 0$ $m = \gamma$

Para transformaciones isobáricas $C = C_p$ $m = 0$

Para transformaciones isocóras $C = C_v$ $m = \infty$

2.5. Ciclo de Carnot

A un sistema a temperatura T que es capaz de intercambiar calor en tal forma que la variación de su temperatura pueda ser despreciada en el contexto del problema por considerarse, se le llama fuente a temperatura T .

Se entiende por máquina térmica un sistema que evoluciona de tal manera que periódicamente regresa a su estado inicial.

Sea una fuente a temperatura T_1 y otra a temperatura T_2 (por ejemplo la caldera y el condensador de una máquina). Pretendemos encontrar el rendimiento de la máquina. El rendimiento se define como

$$\rho = \frac{L}{Q_1} \quad (21)$$

donde Q_1 es la cantidad de calor tomada de la fuente caliente para realizar el trabajo L .

Nos proponemos calcular el rendimiento de una máquina cuando el fluido es un gas ideal.

La ecuación (21) fue la fórmula usada por Carnot. Una vez que Joulé hubo obtenido sus resultados experimentales, fue posible escribir la ecuación (21) como

$$\rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (22)$$

donde Q_2 es la cantidad de calor cedida a la fuente fría.

¡Para Carnot se cumple que $Q_1 = Q_2$!; existe un abismo conceptual entre las ecuaciones (21) y (22).

Joule utilizó (22) en la forma

$$\rho = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} .$$

El ciclo más simple para un gas ideal es el de Carnot, (Fig. 4).

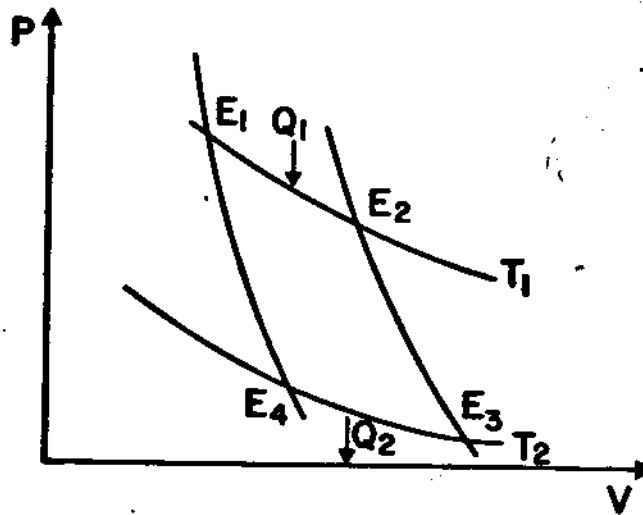


Figura 4

El sistema se halla inicialmente en el estado E_1 a una temperatura T_1 . Se expande isotérmicamente hasta el estado E_2 ; en este recorrido el gas trabaja y como no ha variado su temperatura todo este trabajo debe ser compensado por el calor absorbido Q_1 . Es decir, en esta etapa el gas consume todo el calor absorbido en forma de trabajo. Luego del estado E_2 al E_3 hay una expansión adiabática. Como el gas ha trabajado pero no ha absorbido calor, este

trabajo se ha hecho a expensas de la energía interna y entonces su temperatura disminuye de T_1 a T_2 .

De E_3 a E_4 hay una compresión isotérmica; el exterior trabaja sobre el sistema pero como su energía interna no se modifica el sistema debe entregar una cierta cantidad de calor Q_2 equivalente al trabajo realizado por el exterior.

De E_4 a E_1 hay una compresión adiabática; el exterior trabaja sobre el sistema, pero como éste no entrega cantidad de calor al exterior este trabajo se traduce en un aumento de temperatura o sea un aumento de la energía interna.

En resumen, el ciclo ha efectuado un trabajo y éste es igual a la cantidad de calor absorbida de la fuente caliente menos la cedida a la fuente fría.

Este ciclo puede recorrerse en sentido inverso y tenemos un ciclo frigorífico. Por lo tanto, si queremos pasar una cierta cantidad de calor de la fuente fría a la caliente debemos efectuar un trabajo.

Es inmediato que

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

y como

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

y

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

entonces

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} .$$

Así

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$y \quad \rho = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

con lo que demostramos que el rendimiento del ciclo de Carnot depende solo de las temperaturas T_1 y T_2 . Nótese que en este caso de gases ideales para la demostración no fué necesario introducir ningún segundo principio.

Para destacar la importancia del teorema de Carnot vale el siguiente comentario:

Si alguien preguntara, cuáles son los cinco descubrimientos más sensacionales de la física, la respuesta sin duda sería que son los siguientes:

1. $f \neq v$; $f = \frac{\Delta v}{\Delta t}$

La fuerza no es proporcional a la velocidad sino a la variación

de la velocidad (Galileo-Newton).

$$2. \quad L = Q \quad ; \quad \rho = \frac{T_1 - T_2}{T_2} .$$

La cantidad de calor es una forma de energía y puede convertirse en trabajo. Calor igual trabajo (Joule). Y con ésto la demostración de que el rendimiento de todas las máquinas térmicas depende solo de las temperaturas de la fuente caliente y la fuente fría (Carnot).

$$3. \quad \text{rot } \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad ; \quad \text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

La primera de estas ecuaciones no es una consecuencia tonta de la ley de inducción de Faraday que dice que la circulación del vector de campo eléctrico \vec{E} es proporcional a $\partial\phi/\partial t$ (donde ϕ es el flujo del vector inducción magnética \vec{B} que atraviesa por ejemplo un aro) y entonces por el teorema de Stokes $\text{vx}\vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$. No; se trata de algo mucho más general: Toda variación de un campo magnético genera un campo eléctrico rotacional. Acá no hay ningún aro. Si Maxwell hubiese dicho eso delante de Faraday, éste pensarfa que Maxwell estaba loco. ¿Cómo va a haber corriente eléctrica o circulación del vector \vec{E} si no hay ningún conductor? ¿Dónde está el aro? - No, no, yo no hablo de ningún aro-dirfa Maxwell-, digo simplemente que la variación de \vec{B} genera un campo eléctrico rotacional.

$$4. \quad E = mc^2$$

Einstein

$$5. \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

de Broglie

El hombre acostumbrado a captar por un lado fenómenos luminosos y por otro lo que considera materia, nunca antes trató de reunir estos dos aspectos. El hombre ve continuamente fenómenos de difracción cuando cierra a medias los ojos y las pestañas hacen de red; pero no puede captar o difractar las ondas de materia, sus dedos son demasiado grandes para constituir una red capaz de detectarlas. Pero usando otro instrumento mucho más sutil, como lo es el conjunto de átomos de un cristal, las difractó. Este descubrimiento es la base de toda la teoría cuántica.

2.6 Teorema de Carnot

El primer principio introduce dos ideas fundamentales: a) transformación (o sea conocimiento de toda la evolución del sistema y modificación (conocimiento del estado inicial y final del sistema). b) Existencia de una función característica: la energía interna.

Con las ideas a) y b) no se completa el conocimiento de una transformación. Al igual que en la mecánica, hay que hallar cuál es el sentido de la transformación. Es decir, dados dos estados de energía E_1 y E_2 , ¿en qué sentido se realiza el cambio de estado, esto es, de E_2 a E_1 ó de E_1 a E_2 ? Con el primer principio sólo es posible conocer cuánto vale una transformación.

En mecánica (i.e. si el sistema es cerrado) el sistema pasa ya sea del estado E_2 al E_1 , o del E_1 al E_2 , tendiendo al estado de mínima energía potencial (Lejeune-Dirichlet).

El sentido de una transformación termodinámica está dado por el segundo principio. Sin embargo no fue éste el origen del segundo principio. El origen del segundo principio se remonta a la demostración del teorema de Carnot, pero evitando las hipótesis que utilizó éste último.

Para entender bien el significado del segundo principio es de fundamental importancia el concepto de reversibilidad, así como lo fueron para el primer principio los conceptos de transformación y de modificación.

Dados dos estados E_1 y E_2 , se dice que dos transformaciones son recíprocas cuando intercambian sus estados inicial y final, (Fig. 5).

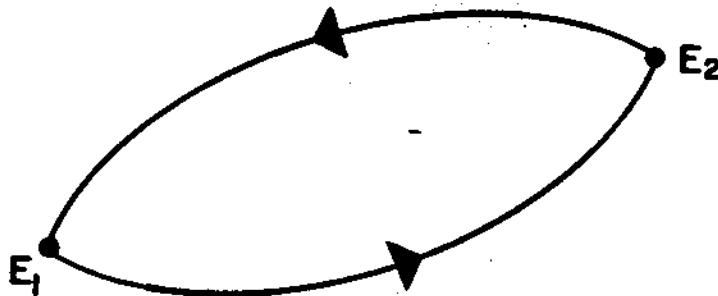


Figura 5.

A esto es lo que los químicos y biólogos llaman en general reversibilidad:



(disociación)

cuando se trata es sólo de reciprocidad.

Dos transformaciones son inversas cuando no solamente hay intercambio de la modificación, sino que también hay intercambio total de la transformación; es decir, cuando la segunda pasa por todos los estados por los que ha pasado la primera, pero en sentido contrario.

Una transformación es reversible cuando admite inversa.

Si bien la reciprocidad es naturalmente alcanzable (basta alcanzar el estado inicial y final), la reversibilidad estricta no se puede alcanzar nunca en forma experimental por el simple hecho de que este tipo de transformación se opone al principio de causalidad.

En efecto, si tenemos tres estados suficientemente próximos E_a , E_b y E_c que en la transformación directa están ordenados, es decir

$$E_a \rightarrow E_b \rightarrow E_c$$

y si la transformación directa fuera reversible, entonces su inversa, después del estado E_c va a tomar el estado E_b , en todas sus partes, pero según el principio de causalidad³, si el sistema en todas sus partes toma el estado E_b , el estado posterior no es el E_a sino el E_c .

Por éso es que una transformación reversible es en verdad el límite hacia el cual tienden dos transformaciones recíprocas infinitesimalmente próximas.

Ahora bien, para los cálculos con funciones de estado, se habla muchas veces de transformaciones reversibles, por la siguiente razón: cuando se trabaja con funciones de estado en realidad importa la modificación del sistema (o sea el estado inicial y final). Si se considera una transformación reversible, es simplemente como función matemática sin significar ésto que el sistema la realice.

Como ya dijimos, la transformación reversible es un caso límite. Una máquina realizaría una transformación reversible si pudiera realizar totalmente el ciclo inverso. Físicamente es imposible, pero es matemáticamente concebible.

2.6.1 Demostración de Carnot: 1824

Teorema: El rendimiento de una máquina térmica reversible operando entre dos fuentes depende solamente de la temperatura de las fuentes

$$\rho = \rho(T_1, T_2)$$

Carnot admite dos cosas para demostrarlo:

1) Imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie. O sea que no se puede sacar nada de la nada. (Esto es algo conocido desde el año cero). Notemos que esto no es el principio de

equivalencia de Joule.

Si una máquina al completar un ciclo no ha modificado sus alrededores, es decir, no ha intercambiado una cantidad neta de calor con las fuentes, entonces es imposible que la máquina haya realizado un trabajo.

2) Existencia del flujo calorífico; existe una substancia, el calor, que es conservada. (Hoy no se acepta esto).

Carnot supone 2 máquinas trabajando entre dos fuentes a temperatura T_1 (caldera) y T_2 (condensador). Admite que la primera opera con un ciclo reversible y la segunda no, (Fig. 6).

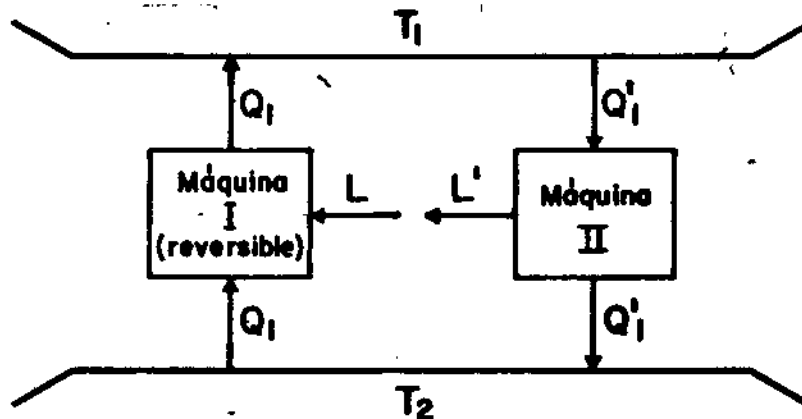


Figura 6

Sea Q_1 la cantidad de calor que puede sacar el ciclo de la primera máquina de la fuente caliente y L el trabajo que realiza, entonces

$$\rho = \frac{L}{Q_1}$$

Sean Q'_1 y L' lo mismo para la máquina II, entonces

$$\rho' = \frac{L'}{Q_1'}$$

Hagamos funcionar la máquina II en sentido directo y la I en sentido inverso (ésto es posible por haber supuesto reversible el ciclo de la máquina I). Además supongamos que la máquina I entrega a la fuente caliente la misma cantidad de calor que saca la II. Se podría pensar que las dos máquinas deben ser iguales pero esto no es necesario, pues podemos hacer funcionar una más ciclos que la otra, de manera que reponga o absorba la misma cantidad de calor que absorbe o repone la otra.

La cantidad de calor total sacada de la fuente caliente será

$$Q = Q_1' - Q_1 = 0 \quad (23)$$

Admitamos que $\rho' > \rho$, entonces debe ser

$$\frac{L'}{Q_1'} > \frac{L}{Q_1}$$

y de (23)

$$L' > L$$

por lo tanto el trabajo total $L = L' - L$ desarrollado por las dos máquinas es mayor que cero. Como toda la fuente calorífica ha vuelto a su estado inicial resultará que el sistema ha realizado trabajo sin compensación exterior alguna y lograríamos así el móvil perpetuo de primera especie. Como supusimos que ésto es imposible, luego $\rho' \neq \rho$.

Esta demostración se hizo suponiendo que la máquina II saca una cierta cantidad de calor de la fuente caliente y la transporta íntegramente a la fuente fría a la vez que la máquina I saca la misma cantidad de calor de la fuente fría y la transporta íntegramente a la caliente. Esto es posible para Carnot que considera el calor como un fluido que se conserva.

Suponiendo ahora que la máquina II también es reversible y razonando como antes llegamos a que $\rho \neq \rho'$ y entonces resulta que

$$\rho' = \rho$$

Es decir, los rendimientos de ambas máquinas, si son reversibles, tienen que ser iguales, o sea: Los rendimientos de todas las máquinas reversibles deben ser iguales siempre que las temperaturas sean fijas. Si una máquina es reversible y la otra irreversible, el rendimiento de la máquina irreversible es siempre menor que el de la máquina reversible. El hecho de que $\rho = \rho(T_1, T_2)$ se obtiene de que el rendimiento de una máquina que trabaja con ciclos de Carnot y con un gas ideal (que es reversible) es $\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ lo cual se obtuvo en el capítulo anterior. Entonces para todas las máquinas reversibles $\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

2.6.2 Demostración de Clausius

Estamos en 1850. Ya en 1847 había demostrado Joule el prin-

cipio de equivalencia $Q = L$. El segundo postulado de Carnot ya no vale, como tampoco su consecuencia de que la cantidad de calor que se saca de la fuente caliente se transfiere íntegramente a la fría. Es entonces que a Clausius y a Kelvin se les presenta la duda sobre la validez del teorema de Carnot.

Pero se sabe experimentalmente que el teorema de Carnot es cierto. Se trata entonces de demostrarlo con una nueva hipótesis.

Clausius razona así:

Sea Q_1 el calor absorbido a la temperatura T_1 por la máquina I (reversible) y sea L el trabajo realizado; entonces $\rho = L/Q_1$. Sea Q_2 la cantidad de calor entregada a la fuente fría. Sean Q'_1 , L' y Q'_2 lo mismo para la máquina II irreversible; así, $\rho' = L'/Q'_1$.

La novedad es que ahora $L = Q_1 - Q_2$ o sea la diferencia entre las cantidades de calor que la máquina I saca y entrega.

Supongamos que las máquinas son tales que en un número adecuado de ciclos $L_1 = L' - L = 0$ donde L' es el trabajo realizado por la máquina II y L el absorbido por la I. (Fig. 7). Si admitimos como antes que $\rho' > \rho$, entonces

$$\frac{L'}{Q'_1} > \frac{L}{Q_1}$$

o sea

$$Q_1 > Q'_1$$

La cantidad de calor sacada a la fuente caliente es $Q_1' - Q_1 = Q_{\text{total}}$ y

$$Q_{\text{total}} < 0,$$

o sea, el ciclo ha entregado a la fuente caliente una cierta cantidad de calor siendo cero el trabajo total realizado, es decir: trabajando con dos máquinas y sin trabajo exterior hemos entregado una cierta cantidad de calor a la fuente caliente. Como no hemos realizado trabajo exterior esta cantidad de calor entregada a la fuente caliente debe provenir de la fuente fría.

Esto sería magnífico ya que nos permitiría tener un refrigerador y además una fuente calefactora con la cual podríamos construir una máquina: o sea ¡tendríamos refrigerador y motor gratis!

Esto es imposible. Cuando le pregunten por qué, no responda: "Por el segundo principio de la termodinámica"; esto es imposible simplemente porque nunca se logró llevar a cabo. Es un hecho experimental y el segundo principio no hace más que enunciarlo.

Esto no está en contra del primer principio, sino que a Clausius le pareció imposible poder transportar calor gratuitamente de la fuente fría a la caliente. De aquí sale el segundo principio de la termodinámica según Clausius.

Resumamos el razonamiento: Hacemos funcionar dos máquinas, digamos, 10 vueltas una y 20 la otra, de modo que el trabajo to-

tal sea nulo. Suponiendo que el rendimiento de una de ellas es mayor que el de la otra llegamos a que las máquinas entregan calor a la fuente caliente, pero como el trabajo total es cero, este calor debe salir de la fuente fría. Y esto, sin estar en contra del primer principio, le parece imposible a Clausius.

Clausius lo expuso así: Es imposible construir una máquina periódica tal que el único efecto de la misma sea transportar una cierta cantidad de calor de la fuente fría a la fuente caliente.

Esto sería posteriormente adoptado como el enunciado de Clausius del segundo principio de la termodinámica.

En lo subsecuente el razonamiento de Clausius es el mismo que el de Carnot: suponiendo $\rho' > \rho$ se ve que $\rho' \neq \rho$, etc.

2.6.3 Demostración de Kelvin

Kelvin no conocía la idea de Clausius. Salíó de la conferencia de Joule en la Royal Society pensando en la validez de la demostración de Carnot. Cuando Kelvin escuchó a Joule creyó, en un principio, que lo que decía era un disparate, pero posteriormente se dió cuenta que Joule no daba opiniones sino que contaba lo que le sucedía en la fábrica: sus resultados eran experimentales; no eran ocurrencias del tipo.

Contemporáneamente con Clausius, Kelvin llegó a la misma conclusión.

Razonamiento de Kelvin:

Considera dos máquinas en la misma forma que Clausius, pero en vez de suponer como éste que el trabajo neto es nulo, supone que el calor neto entregado a la fuente caliente es cero (Fig. 8). Esto es, $Q_{\text{total}} = Q'_1 - Q_1 = 0$ y si $\rho' > \rho$, entonces $\frac{L'}{Q'_1} > \frac{L}{Q_1}$ y $L' > L$, así que $L_{\text{total realizado}} = L' - L > 0$.

El trabajo total realizado sólo puede hacerse a expensas de un enfriamiento de la fuente fría, pues la fuente caliente ha vuelto a su estado inicial. Pero entonces L_t se ha hecho a costa del enfriamiento de una única fuente.

Si ésto fuese posible sería magnífico, pues con una sola fuente, por ejemplo enfriando el agua del mar de 3°C a 1°C (considerando que la masa es enorme), se obtendría una gran cantidad de energía. Sabemos que ésto es imposible.

Kelvin lo enuncia así: Es imposible construir una máquina periódica que enfriando una única fuente nos permita realizar trabajo.

Se puede probar que el enunciado de Kelvin equivale al de Clausius.

2.7 Teorema de Clausius

Del segundo principio es posible deducir un criterio que in-

dique el sentido de las transformaciones naturales.

Para justificar el teorema de Carnot, Kelvin supuso que es imposible realizar trabajo sacando calor de una única fuente; siempre tiene que pasar una cierta cantidad de calor de una fuente caliente a una fría y lo que sobra se convierte en trabajo. O sea el trabajo realizado depende del salto térmico. El trabajo realizado es igual a la diferencia entre la cantidad de calor sacada a la fuente caliente y la entregada a la fuente fría. No se puede obtener trabajo sacando calor de una fuente y devolviéndolo a la misma fuente. ¿Y por qué implica ésto un sentido de las transformaciones naturales? Por un teorema de Clausius.

Teorema de Clausius

Supongamos que una máquina cualquiera realiza un ciclo (reversible o irreversible). El sistema que lo realiza (sistema cualquiera: gas ideal o real, o líquido, etc., no interesa) intercambia calor con cierto número de fuentes a distintas temperaturas T_i .

Tomamos una fuente grande a temperatura θ , de tal forma que las cantidades de calor entregadas por las fuentes 1, 2, 3, ... al sistema las compensamos con otras cantidades de calor sacadas de la fuente grande a temperatura θ . Los intercambios se hacen mediante ciclos de Carnot, (Fig. 9).

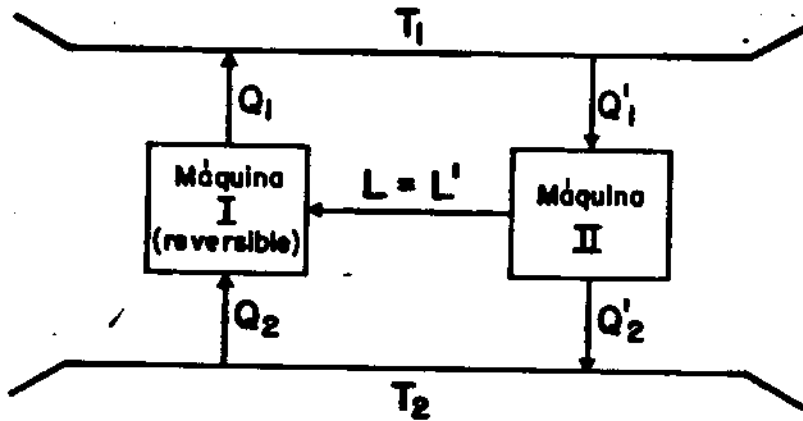


Figura 7

Al intercambio de calor entre T_1 y θ lo hacemos mediante un gas ideal. Sean Q_1, Q_2, \dots, Q_n , las cantidades de calor intercambiadas a las temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n respectivamente por el sistema y las fuentes. Estas cantidades de calor cedidas o absorbidas por las fuentes son compensadas por ciertas cantidades de calor Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_n cedidas por la fuente central.

Es importante notar que no hace falta que sea $Q_1 = Q'_1$, sino que

$$\frac{Q'_1}{\theta} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \frac{Q'_2}{\theta} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \dots, \quad \frac{Q'_n}{\theta} = \frac{Q_n}{T_n}$$

ya que el ciclo de Carnot no transmite íntegramente el calor que recibe; una parte se transforma en trabajo. De aquí que la cantidad de calor cedido por la fuente central sea

$$Q' = \sum_{i=1}^n Q'_i = \theta \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

Supongamos que $Q' > 0$. Por tratarse de un ciclo cerrado se cumplirá

$$Q' = L \quad (\text{Joule})$$

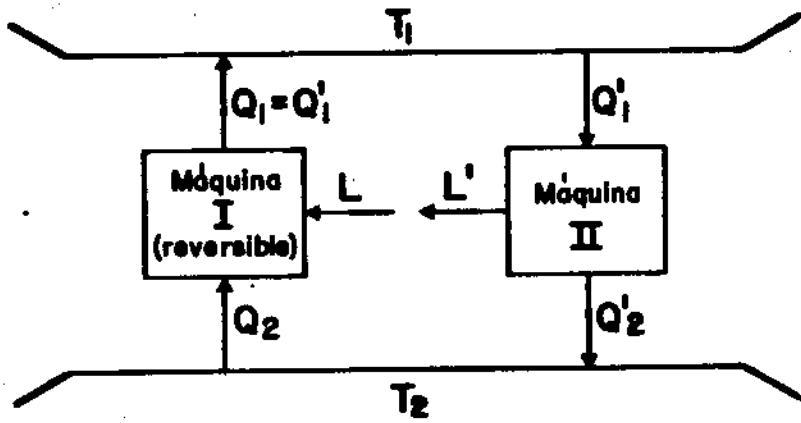
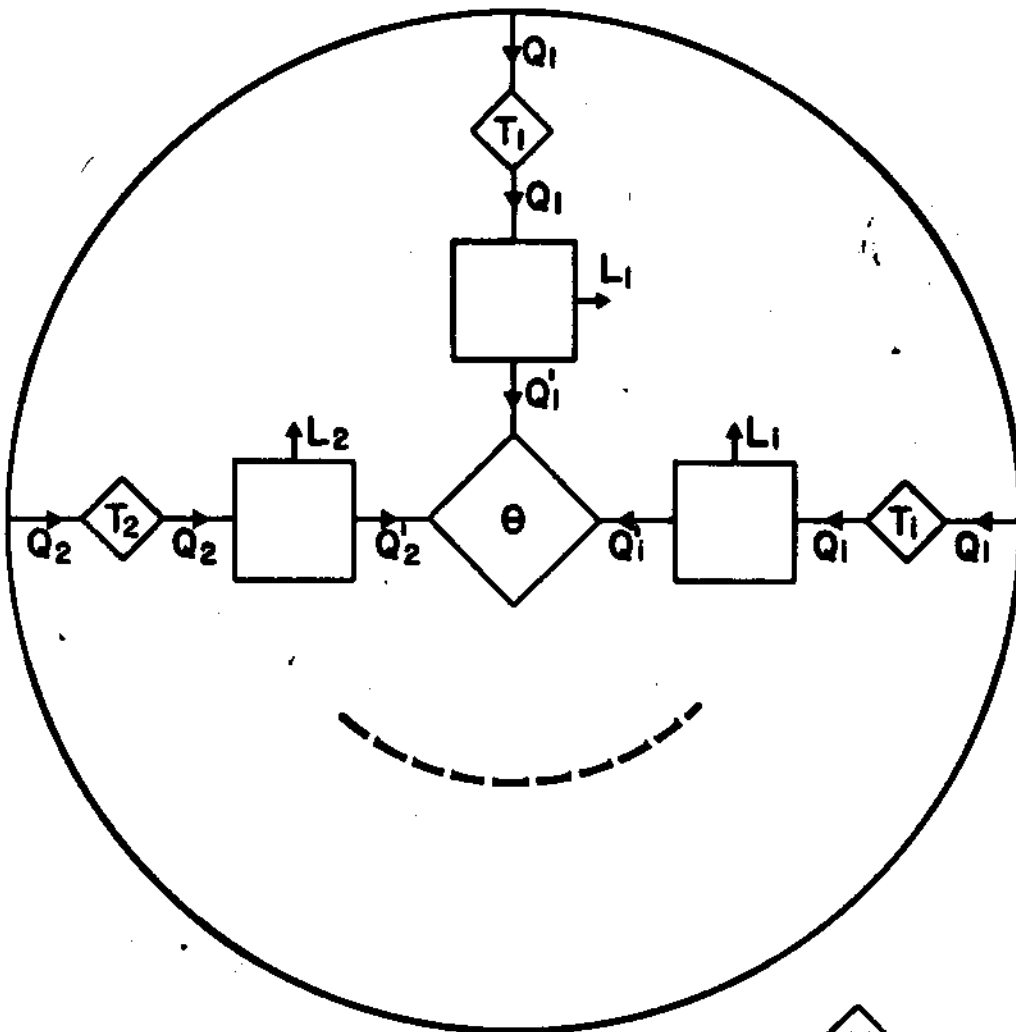


Figura 8





 Fuente a temperatura T_i
 Ciclos de Carnot

Figura 9

siendo L el trabajo realizado durante el ciclo. De aquí que $L > 0$. Pero como todas las fuentes han vuelto a su estado inicial, resulta que enfriando una sola fuente se ha realizado trabajo, lo cual está en contra del segundo principio de la termodinámica.

O sea

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \neq 0.$$

Si el ciclo fuera reversible, cambiando los signos de las Q_i llegaríamos a que $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \neq 0$. Por lo tanto $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$ para ciclos reversibles.

En resumen, hemos obtenido que

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

donde el signo igual es válido sólo en el caso de que el ciclo sea reversible. Es claro que por abstracción matemática podemos considerar el caso límite, o sea cuando hay una infinidad de fuentes a lo largo de todo el ciclo. En tal caso se tiene

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{24}$$

que es lo que enuncia el teorema de Clausius.

Es importante que: a) La integral tiene sentido como integral de Stieltjes.

- b) El signo igual es corolario de la reversibilidad.

Mientras el primer principio de la termodinámica conduce a una igualdad que expresa la ley de conservación de la energía tanto para procesos reversibles como irreversibles, la segunda ley de la termodinámica conduce en general a una desigualdad de la forma (24); es sólo en el caso de transformaciones reversibles cuando vale el signo igual.

Otra cosa importante que hay que notar en el segundo principio es la nomenclatura empleada. Cuando uno dice que le saca calor a la fuente caliente y le entrega a la fría no se comete un error, aunque parezca que efectivamente uno le saca calor a la fuente caliente como si éste fuese un fluido. No hay que olvidar que para sacar calor a la fuente caliente hay que realizar una transformación. Por ejemplo, en el ciclo de Carnot, se tiene la fuente caliente a una temperatura T_1 y la fría a T_2 . Para sacar calor de la fuente caliente lo que se hace es una transformación isotérmica en contacto con la fuente caliente. Es durante esta transformación cuando pasa calor de la fuente al sistema. La cantidad de calor es una función de transformación.

Es necesario notar que, cuando en un ciclo de Carnot hay calentamiento y enfriamiento, no hay intercambio de calor con el exterior, ya que esta parte del ciclo se realiza adiabáticamente.

Finalmente, no es posible construir un ciclo limitado por una isoterma y una adiabática porque si existiese se podría con el mismo producir trabajo enfriando una única fuente.

2.7.1 Entropía

Si un ciclo es reversible, por el segundo principio de la termodinámica

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Así por el segundo principio $\delta Q/T$ deberá ser otro diferencial total que llamaremos dS , o sea, debe existir una función S de estado, tal que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Matemáticamente el procedimiento es análogo al seguido al tratar el primer principio

$$\oint (\delta Q - \delta L) = 0,$$

en base al cual demostramos antes que $\delta Q - \delta L$ debe ser un diferencial total dU .

Así hemos generalizado lo que ya habíamos encontrado para gases ideales, en cuyo caso habíamos demostrado que $1/T$ era un fac-

tor integrante de la cantidad de calor δQ . Ahora resulta según el teorema de Clausius que esto es cierto siempre que la transformación sea reversible.

De aquí que, si consideramos dos estados E_1 y E_2 y pasamos reversiblemente de E_1 a E_2 se cumplirá

$$\int_{E_1 E_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{E_1 E_2} dS = S_2 - S_1.$$

S es la entropía, es una función de estado, no una funcional y por lo tanto es tabulable.

Supongamos ahora que la transformación no es reversible (recordar siempre que la transformación natural es irreversible). Podemos pasar irreversiblemente de E_1 a E_2 y reversiblemente de E_2 a E_1 , (Fig. 10).

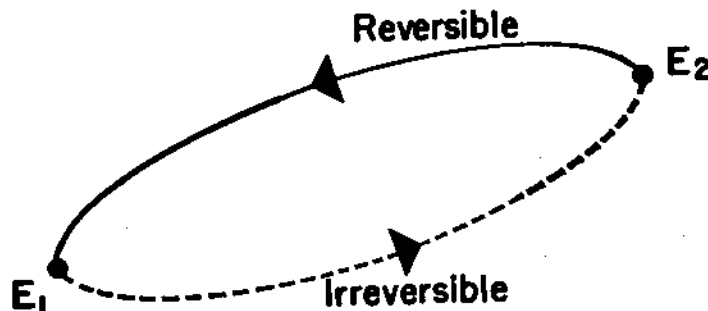


Figura 10

Como el ciclo es irreversible en su conjunto, según el teorema de Clausius tenemos que

$$\int_{E_1 E_2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{E_2 E_1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

o sea

$$\int_{E_1 E_2} \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

y de aquí

$$\int_{E_1 E_2} \frac{\delta Q}{T} < S_2 - S_1 . \quad (\text{Gibbs})$$

En toda transformación natural (es decir irreversible) $\int \delta Q/T$ es menor que la variación de entropía entre el estado final y el inicial. Esta relación fija el sentido de las transformaciones naturales; ésto es, toda transformación natural puede ocurrir cuando se verifica la relación de Gibbs.

El estado de equilibrio termodinámico de un sistema depende de las condiciones de vínculo que operan sobre dicho sistema y que limitan las posibles variaciones de sus parámetros de estado. A diferentes condiciones de vínculo corresponden diferentes estados de equilibrio termodinámico. Así, un sistema en equilibrio termodinámico bajo ciertas condiciones de vínculo evoluciona hacia otro estado de equilibrio termodinámico cuando los vínculos son modificados o quitados. El segundo principio determina el

sentido de las transformaciones cuando los vínculos son quitados o modificados.

En mecánica la situación es análoga. Consideremos un plano inclinado y en él una bolita que puede rodar. Esta puede llevarse a una posición de equilibrio mecánico poniendo un obstáculo que la detenga. El obstáculo constituye un vínculo. La posición de equilibrio dependerá de dónde se haya colocado el obstáculo, es decir, de la condición de vínculo. El principio de Legeune-Dirichlet indica en qué dirección se moverá la bolita una vez que se retire el obstáculo.

Examinemos el siguiente ejemplo: En un sistema formado por agua y vapor de agua que se encuentra en equilibrio, bajo ciertos vínculos, ¿se vaporiza agua o se condensa el vapor cuando esos vínculos son modificados? Todo depende de lo que suceda en los dos estados finales considerados, porque si se pudiese realizar lo inverso cambiaría el sentido de la evolución y

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 > 0.$$

No pueden suceder ambos fenómenos. Si sucede uno el otro violará el teorema de Clausius.

Queda así fijado el sentido de las transformaciones naturales.

Un caso importante es el de las transformaciones adiabáticas

(térmicamente aisladas). Como $\delta Q = 0$, resulta por Gibbs que $S_2 > S_1$. O sea, en toda transformación termodinámicamente aislada de un sistema natural, la entropía del estado final es mayor que la del estado inicial. Dicho en otra forma: En las transformaciones irreversibles de un sistema natural cerrado, la entropía aumenta⁴.

Entendemos por transformación natural aquella en que se cumple el teorema de Clausius.

Aquí termina la termodinámica fenomenológica. Un ejemplo de aplicación a superconductores se desarrolla en el Apéndice 1.

Comentarios:

En termodinámica fenomenológica no se habla de moléculas, átomos ni electrones; ésas son palabras prohibidas. Por el contrario, la termodinámica estadística crea modelos y en base a ellos trata de interpretar la termodinámica fenomenológica y obtener como promedio los resultados de la misma.

Es la misma diferencia que hay entre Maxwell y Lorentz. Maxwell crea una electrodinámica fenomenológica definiendo los cuatro vectores \vec{H} , \vec{B} , \vec{D} y \vec{E} . Lorentz trata de crear un modelo que reproduzca los resultados de Maxwell y dé una interpretación a esos vectores.

Cuando pasa corriente por un conductor, Maxwell no dice qué hay dentro del conductor, él simplemente ve cómo se desvía una

aguja magnética colocada en las proximidades y dice, ¡ah!, la aguja se desvía entonces el campo no es mas irrotacional y por tanto la ley de Ohm debe ser

$$V \sim |\nabla \times \vec{B}|$$

Ohm no escribió $V = RI$.

De la misma manera, cuando usted escuche que la entropía es

$$S = k_B \ln P$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y P un número de configuraciones del sistema, debe recordar que se trata de una interpretación estadística de la entropía. Un ejemplo de aplicación de esta relación a sistemas magnéticos se desarrolla en el Apéndice 2.

En este sentido, la relación entre los papeles que desempeñan Boltzmann y Clausius en termodinámica es análoga a la de Lorentz y Maxwell en electrodinámica. En ambos casos los primeros dieron una interpretación microscópica de leyes fenomenológicas.

Boltzman sugirió que $S = k_B \ln P$ y así le dió significado mecánico a la función de estado de la termodinámica; entonces intervienen los filósofos, que en general ignoran lo que es la física, y en base a ésto dicen disparates tremendos.

Al filósofo le es extremadamente difícil opinar sobre física; en la época de Aristóteles el físico y el filósofo eran la misma persona, pero ahora al sujeto que estudió "la fenomenología de la

abstracción natural de los infantes" le muestran un libro de termodinámica estadística cuántica, y el tipo ¿qué sabe? no entiende nada pero como filósofo se cree con la obligación de opinar, porque los filósofos tienen que opinar sobre todo.

Algún filósofo dijo un disparate como el siguiente: "Como en todo sistema cerrado la entropía aumenta y el universo es un sistema cerrado, entonces si la entropía aumenta, aumenta la probabilidad porque el logaritmo es una función creciente, pero sistemas de mayor probabilidad son sistemas más estables y por lo tanto mayor estabilidad significa muerte, entonces el universo tiende hacia la muerte".

Querido filósofo: dígame ¿cuánto valen en el universo las variables de estado? ¿cómo mide la diferencia de entropía de los estados E_1 y E_2 ? ¿cómo determina el sistema universo?. ¿No se da cuenta de que no puede?

Se han hecho también declaraciones como ésta: "La entropía es el concepto físico de mayor contenido filosófico". Este es un conjunto de palabras sin ningún significado. ¡Lo mismo podría haber sido dicho al revés!

2.8 Funciones Termodinámicas

Del primer principio $\delta Q = dU + \delta L,$

del segundo principio $\frac{\delta Q}{T} \leq dS$

y de ambos
$$\frac{dU + \delta L}{T} \leq ds. \quad (25)$$

Esta ecuación contiene toda la teoría de los motores térmicos.
Si se escribe

$$\delta L = pdV + \delta L_u$$

donde pdV es el trabajo de expansión a presión constante⁵ y δL_u el trabajo útil, entonces la ecuación (25) queda como

$$\frac{dU + pdV + \delta L_u}{T} \leq ds. \quad (26)$$

Supongamos que el trabajo δL se realiza a volumen y temperatura constante, entonces queda

$$(\delta L_u)_{V,T} \leq -dU + d(TS),$$

o sea que el trabajo útil realizado a volumen y temperatura constante es

$$(\delta L_u)_{V,T} \leq -d(U-ST) \quad (27)$$

pero U , lo mismo que S , es una función de estado y T es una variable de estado, de forma que

$$F = U - ST$$

(28)

es también una función de estado y se le denomina energía libre o función de Helmholtz. De (27)

$$(\delta L_u)_{V,T} \leq -dF.$$

A TS se le denomina energía ligada del sistema. El trabajo que puede realizar el sistema no es igual a la disminución de la energía interna sino que es menor. Siempre hay una parte que queda ligada al sistema.

Otro caso importante es cuando mantenemos p y T constantes. En este caso, de (26) se tiene

$$(\delta L_u)_{p,T} \leq -dU - d(pV) + d(TS)$$

o sea

$$(\delta L_u)_{p,T} \leq -d(U+pV-TS)$$

$$(\delta L_u)_{p,T} \leq -d(H-TS)..$$

A la función de estado

$$G = H - TS$$

(29)

se le llama potencial termodinámico o función de Gibbs y resulta que

$$(\delta L_u)_{p,T} \leq -dG.$$

En resumen, tenemos dos nuevas funciones de estado:

$$F = U - TS \quad \text{energía libre o función de Helmholtz}$$

$$G = H - TS \quad \text{potencial termodinámico, función de Gibbs o entalpía libre.}$$

Su importancia radica en que a partir de ellas es posible obtener el trabajo útil a presión o volumen constante,

$$\delta L_u \leq \begin{cases} -dF & (V,T) \\ -dG & (p,T). \end{cases} \quad (30)$$

Resumamos lo que se ha expuesto hasta este punto: Mediante el principio cero postulamos la transitividad del equilibrio térmico y esto nos permite definir un número, la temperatura, que debe ser igual para todos los sistemas en equilibrio entre sí.

Luego se introdujo el primer principio que expresa que la cantidad de calor es una forma de la energía. Este principio permitió definir la función de estado energía interna.

El segundo principio expresa la imposibilidad de construir una máquina periódica que produzca trabajo enfriando una única fuente. Debe notarse que si no se exige la condición de periodicidad de la máquina, es posible obtener trabajo enfriando una única fuente y convertir todo el calor en trabajo. En efecto, en una expansión isotérmica se convierte íntegramente el calor en

trabajo y se enfría una única fuente.

Posteriormente, el segundo principio nos condujo a definir las funciones S, F y G.

Si $dF = 0$ y $dG = 0$, de (30) concluimos que no podemos obtener trabajo útil del sistema aún quitando todos los vínculos compatibles con las condiciones de volumen y temperatura (o presión y temperatura) constantes y entonces decimos que éste se halla en equilibrio.

$$dF = 0 \quad \text{y} \quad dG = 0$$

son pues las condiciones de equilibrio de un sistema a volumen o presión constante, respectivamente.

Supongamos una transformación reversible; si diferenciamos F, según su definición en (28) obtenemos

$$dF = dU - TdS - SdT \tag{31}$$

pero si la transformación es reversible dU , dS y dT no son independientes, pues de acuerdo con el primero y segundo principio deben satisfacer la relación

$$\frac{dU + pdV}{T} = dS$$

y reemplazado en (31)

$$dF = -pdV - SdT, \tag{32}$$

entonces considerando a F como función de V y T obtenemos

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (34)$$

Estas ecuaciones son importantes porque si conseguimos expresar a F como función de V y T podemos obtener también la presión con función de V y T .

La termodinámica dice: dadme la energía libre y te diré cuál es la ecuación de estado. La ecuación de estado en termodinámica es la que da la presión en función de V y T , es decir, es $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

De la misma manera, si queremos conocer la entropía, buscamos la energía libre en función de la temperatura y la derivamos.

Lo que tratamos de hacer entonces en cada caso es buscar un modelo que permita calcular la energía libre.

Lo mismo se hace con la entalpía libre. De (29)

$$dG = dH - TdS - SdT$$

y de

$$H = U + pV \quad \text{y} \quad \frac{dU + pdV}{T} = dS$$

obtenemos

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

(35)

así que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (36) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (37)$$

La primera es la ecuación de estado y la otra da la entropía. Las ecuaciones (33) y (36) dan la ecuación de estado de un sistema completamente general.

Las ecuaciones (34) y (37) substituidas en (28) y (29) respectivamente dan lugar a las celebérrimas ecuaciones de Gibbs-Helmholtz:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (38)$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (39)$$

También de las ecuaciones (32) y (35) es inmediato que para toda transformación reversible se debe satisfacer

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Estas y las ecuaciones análogas que pueden deducirse de las expresiones para dU y dH son llamadas relaciones de Maxwell.

Las ecuaciones (38) y (39) son importantes porque resolviéndolas encontramos la energía libre y entonces la ecuación de estado y la entropía, y con esto hemos resuelto el sistema.

Veamos cómo estas ecuaciones tan simples nos llevan al ter-

cer principio de la termodinámica.

2.9 El Tercer Principio.

Afinidad: En química el concepto de afinidad es importante. ¿Qué significa afinidad? ¿Cómo se mide la afinidad, por ejemplo entre el Cl y el H? ¿O es la afinidad un concepto meramente cualitativo? No, la afinidad es un concepto cuantitativo y durante mucho tiempo se midió, según Berthelot, determinando el calor de reacción. Se mide la cantidad de calor desprendida a volumen constante durante la reacción química de los elementos.

$$A'_V = (Q)_V;$$

pero como la cantidad de calor a volumen constante está dada por la variación de energía interna resulta que

$$A'_V = (Q)_V = U_2 - U_1, \quad (40)$$

y análogamente a presión constante

$$A'_P = (Q)_P = H_2 - H_1.$$

A fines del siglo pasado Van't Hoff introdujo la definición de afinidad como la variación de energía libre o entalpía libre del sistema

$$A_V = \Delta F$$

$$A_P = \Delta G.$$

De (38)

$$F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V \quad \text{en el estado 2}$$

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V \quad \text{en el estado 1}$$

restando

$$F_2 - F_1 = U_2 - U_1 + T \left[\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} \right]$$

pero $F_2 - F_1 = \Delta F = A_V$, según la definición de Van't Hoff, y $U_2 - U_1 = (Q)_V$ según (40), de donde

$$A_V = Q_V + T \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V \quad (41)$$

Y análogamente

$$A_P = Q_P + T \left(\frac{\partial A_P}{\partial T} \right)_P \quad (42)$$

Debe entenderse que F_2 es el valor de F en el estado 2 y $\partial F_2 / \partial T$ es el valor de $\partial F / \partial T$ en el estado 2.

Así como a las ec. (38) y (39) las llamamos ecuaciones de Gibbs-Helmholtz para la energía y entalpía libre, a las (41) y (42) se les llama ecuaciones de Gibbs-Helmholtz para la afinidad.

A cualquiera se le ocurriría preguntar: Entre la afinidad según Berthelot y la afinidad según Van't Hoff hay una diferencia $T(\partial A_V/\partial T)_V$; ¿serán iguales si $T=0$? La respuesta es que no sabemos, pues depende de cómo varíe $(\partial A_V/\partial T)_V$ en la vecindad de $T=0$. En ése caso: ¿Cómo varía $(\partial A_V/\partial T)_V$? Esta pregunta se hizo Nernst a principios de siglo.

Experimentalmente observó un comportamiento como el que se muestra en la figura 11.

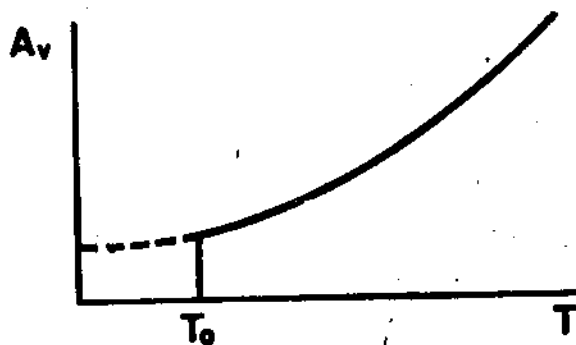


Figura 11

Por limitaciones técnicas (el helio todavía no había sido licuado) las experiencias solo podían realizarse hasta una temperatura T_0 de varias decenas de grados Kelvin. De la región de temperaturas accesible al experimento, se encontró que $\frac{\partial A_V}{\partial T}$ extrapolaba a cero cuando $T \rightarrow 0$.

Esto dió indicios acerca del comportamiento de la entropía de los reactantes a bajas temperaturas.

De (34) se tiene

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V = -S_2 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V = -S_1$$

y restando

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = S_1 - S_2$$

Notamos que la afinidad está ligada a la diferencia de entropía.

Supongamos que tenemos Carbono e Hidrógeno elementales (estado 1) y tenemos Carbono e Hidrógeno formando Metano (estado 2); nos formulamos la pregunta siguiente: ¿Cómo se comporta la entropía de los estados 1 y 2 cuando $T \rightarrow 0$? Esta no es una pregunta deportiva. La derivada de la afinidad da la variación de la entropía, así que si se calcula bien la variación de entropía conozco la afinidad.

Tratemos de integrar la ecuación diferencial (38)

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

De élla obtenemos F como función de T . De (34) sabemos que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

Ahora debemos expresar S como función de T . Esto se obtiene integrando entre dos temperaturas y vale siempre que el camino sea reversible:

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \quad (43)$$

donde S_0 es una constante arbitraria y es el valor atribuido a la entropía del sistema a la temperatura T_0 . De (43)

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}$$

y así tenemos S como función de T . Reemplazando en (38) obtenemos

$$F = U - S_0 T - T \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \quad (44)$$

Ec. (44) es la expresión de la energía libre de un sistema cualquiera en función de la temperatura.

Si hacemos lo mismo con la afinidad a volumen constante y recordamos que $(\partial A_V / \partial T)_V = S_1 - S_2$, resulta:

$$S_1 = S_{01} + \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \quad (45)$$

$$S_2 = S_{02} + \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \quad (46)$$

y

$$A_V = Q_V - (S_{01} - S_{02}) T - T \int_{T_0}^T \frac{(\delta Q)_1 - (\delta Q)_2}{T} \quad (47)$$

Inducido por los resultados experimentales Nernst postula que $S_{01} = S_{02}$ cuando $T_0 = 0$. Esto significa que la entropía del carbono y del hidrógeno a 0°K es igual a la entropía del metano

a 0°K. Separados o juntos, a 0°K la entropía es la misma. El principio de Nernst nos dice que todos los cuerpos tienen la misma entropía a 0°K; si no se puede transformar cobre en plomo, evidentemente no tiene sentido decir éso para ellos, pero si A es transformado en B entonces las entropías de A y B son iguales a 0°K.

La entropía está definida en términos de su diferencial dS , pero S mismo está definido sólo a menos de una constante. En sí mismo ésto no constituye una molestia porque en las aplicaciones siempre tratamos con diferencias de entropía. Lo mismo es cierto para la energía U en cuya expresión aparece una constante indeterminada. Nótese, sin embargo, que en la expresión del potencial F además de una constante aparece una función lineal indeterminada de la forma $S_0 T$. Entonces, las diferencias de energía libre a distintas temperaturas pierden todo sentido.

En efecto

$$\Delta F = U_2 - U_1 - (T_2 - T_1)S_0 - T_2 \int_{T_0}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} + T_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T}$$

y si S_0 es una constante arbitraria nada podemos decir acerca del valor de ΔF .

En esta situación Planck postuló directamente que $S_0 = 0$ cuando $T_0 = 0$. Si esto es así (44) tomaría la forma

$$F = U - T \int_0^T \frac{\delta Q}{T} \quad (48)$$

Los dos enunciados del tercer principio de la termodinámica, éste es, el de Planck $S_0 = 0$ y el de Nernst, $S_{01} = S_{02}$, no son equivalentes. Más fuerte es el enunciado de Planck, y contiene al de Nernst.

En efecto, ya que

$$\delta Q = C_V dT,$$

si queremos aceptar el postulado de Planck debemos demostrar antes que la integral de (48) converge, o sea que C_V tiende a cero.

En cambio, Nernst exige que la integral de (47) sea convergente, o sea que la diferencia de los calores específicos de los productos de reacción tienda a cero. Como se ve, este postulado no exige que ese valor particular a que tienden los calores específicos sea cero como requiere Planck.

En resumen, según estos postulados la energía libre y la afinidad tomarían la forma

$$F = U + T \int_0^T \frac{C_V}{T} dT \quad (49)$$
$$A_V = Q_V - T \int_0^T \frac{C_{V1} - C_{V2}}{T} dT.$$

El interrogante de Planck es: ¿Se puede calcular la energía libre haciendo la integral a partir de cero? La respuesta es sí, siempre que la integral sea convergente.

En cambio la pregunta de Nernst está vinculada a otro problema. No al cálculo de energía libre sino al de afinidades y por lo tanto para poder hacer esta integral de 0 a T se pregunta no cuánto vale la entropía sino la diferencia de entropías.

El problema radica en que si se quiere tomar un origen para la entropía hay que probar que la integral converge. Esto puede saberse mediante el estudio experimental de la variación del calor específico con la temperatura.

Esta necesidad teórica fue la que impulsó a Debye a estudiar el calor específico de los sólidos a bajas temperaturas. Debye (premio Nobel de química 1936) comprobó que efectivamente $C_v \sim T^3$ para muy bajas temperaturas, justificando de este modo el postulado de Planck.

Por otra parte como

$$\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v = S_1 - S_2$$

y $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, entonces la afinidad tiene un mínimo en $T = 0$, que fue lo que intuyó Nernst en base a sus observaciones dentro de un rango limitado de temperaturas.

El tercer principio fija un cero para la entropía. Es una manera de decir, tenga confianza, puede tomar $S = 0$ en $T = 0$ y no se preocupe más, la entropía queda perfectamente determinada y si

usted quiere conocer la energía libre aplique la fórmula (49) tranquilamente, se lo garantizan Planck (premio Nobel 1918) y Debye (premio Nobel 1936).

Eso no se puede demostrar, la teoría de Debye no es fenomenológica sino explicativa. El hecho de que $S_0 = 0$ no es resultado de ningún capítulo de la termodinámica fenomenológica y no puede serlo; es como si de algún capítulo de la electrodinámica se obtuviese que el potencial de una esfera cargada es cero en el infinito. Es absurdo, porque donde hay funciones potenciales podemos medir diferencias; otra cuestión es la posibilidad de elegir algún cero.

3 TEORIA CINETICA DE GASES

En las exposiciones de la mecánica estadística hay generalmente una confusión tremenda. Veremos dónde radican los problemas y cómo ha contribuido cada autor a la solución de ellos. En ciertas exposiciones los trabajos de Maxwell, Boltzmann, Fowler, etc. aparecen como métodos de cálculo, cuando en realidad los trabajos de Maxwell y Boltzmann contienen muchas de las ideas que permitieron la elaboración de la mecánica estadística como una teoría consistente. La mecánica estadística como tal aparece fundamentalmente con la formulación de Gibbs.

El tema empieza con Clausius (el gran fenomenologista) con su famoso teorema del Virial, o sea con su teoría cinética de gases.

Sigue con Maxwell, con su famosa ley de distribuciones, mal demostrada como veremos. Luego con Boltzmann que trata de reinterpretar los resultados de Maxwell.

Finalmente es Gibbs quien incluye dentro de la mecánica los razonamientos de Maxwell y Boltzmann.

3.1. Teorema Virial

Clausius trata de dar una interpretación mecánica a las ecuaciones fenomenológicas que describen los gases. Recordemos que la temperatura se define por el producto $pV = nRT$. Se trata de dar

un significado a esta expresión. Clausius, creador del segundo principio de la termodinámica, es esencialmente un fenomenologista; no obstante inicia la teoría cinética de gases para dar un significado mecánico al concepto de temperatura.

Ya existía en esa época el concepto de moléculas, que provenía del campo de la química. Se suponía que las sustancias estaban compuestas de moléculas que se creía eran como bolitas con una cierta velocidad y cantidad de movimiento, y cuyos impactos con las paredes del recipiente que las contiene daban origen a la presión.

Clausius enuncia el teorema del virial que todavía tiene importancia en cualquier teoría cinética.

Formemos la cantidad

$$M = \frac{1}{2} \sum m(x^2 + y^2 + z^2) \quad (50)$$

donde m es la masa de la molécula y $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ la distancia al cuadrado de la molécula al origen de coordenadas que puede ser arbitrario. En la suma no se ponen índices pero se entiende que ésta se extiende sobre todas las moléculas. x, y, z , que son funciones del tiempo t , dan en forma paramétrica las trayectorias de cada molécula. M es también una función de t y no es otra cosa que $\frac{1}{2}$ del momento de inercia respecto del origen del sistema de coordenadas.

Si derivamos (50) obtenemos

$$\dot{M} = \sum m(\dot{x}\dot{x} + \dot{y}\dot{y} + \dot{z}\dot{z}) \quad (51)$$

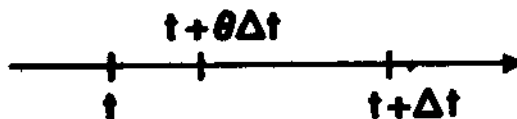
y derivando nuevamente

$$\ddot{M} = \sum m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \sum m(x\ddot{x} + y\ddot{y} + z\ddot{z}). \quad (52)$$

Es interesante la forma de \ddot{M} : El primer sumando es el doble de la energía cinética K del sistema y el segundo la suma de los productos escalares del vector posición por la fuerza que actúa sobre cada molécula.

Antes de seguir adelante introducimos el concepto de promedio temporal de una cierta magnitud A . Este concepto es sumamente importante en física porque cuando se realiza una medición, lo que se hace es determinar un promedio temporal. En efecto, cuando se mide experimentalmente una magnitud A se demora cierto tiempo: desde t hasta $t + \Delta t$. La magnitud que se mide es algún valor de A para tiempos entre t y $t + \Delta t$: digamos

$$A(t + \theta\Delta t) \quad 0 \leq \theta \leq 1$$



pero notemos que no conocemos θ .

Ahora bien, por el teorema del valor medio, existirá un θ_1 tal que

$$\frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} A(t) dt = A(t + \theta_1 \Delta t) \quad 0 \leq \theta_1 \leq 1$$

La incertidumbre Δt del momento en que se realizó la determinación de A está fijada por el instrumento de medición; parecería entonces que θ_1 está fijo, pero no es así, porque el tiempo en el cual se comienza la experiencia es arbitrario, y θ_1 no tiene por qué ser el mismo para cualquier tiempo t si A sufre fluctuaciones. Ante la imposibilidad de conocer θ admitiremos que vale θ_1 , o sea que estamos midiendo un Promedio Temporal de A en Δt definido por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} A(t) dt..$$

Calculamos ahora el promedio temporal de \ddot{M} ; ésto es fácil por tratarse de una derivada segunda:

$$\langle \ddot{M} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \ddot{M} dt = \frac{1}{\tau} \left[\dot{M}(t) - \dot{M}(0) \right] .$$

$\dot{M}(t)$ está dado por (51) y comprende las coordenadas y velocidades

de todas las moléculas. Como el gas está encerrado en un recipiente, x , y y z están acotadas. \dot{x} , \dot{y} , y \dot{z} también lo están puesto que los potenciales de interacción intermoleculares son finitos. Por más que dure el intervalo de tiempo las moléculas tienen velocidades finitas. De aquí que para $\tau \rightarrow \infty$, $\langle \ddot{M} \rangle \rightarrow 0$ por estar $\dot{M}(\tau)$ y $\dot{M}(0)$ acotados.

Clausius llama Virial a la expresión

$$\Omega = -\frac{1}{2} \langle \sum (xf_x + yf_y + zf_z) \rangle .$$

Usando la propiedad distributiva de la media se puede escribir (52) en la forma

$$\langle \ddot{M} \rangle = \langle \sum m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \rangle + \langle \sum (xf_x + yf_y + zf_z) \rangle$$

y como $\langle \ddot{M} \rangle \rightarrow 0$ cuando $\tau \rightarrow \infty$ y no hay ningún problema en tomar τ arbitrariamente grande si el sistema está en equilibrio, resulta que

$$\langle K \rangle = \Omega$$

que es el célebre teorema de Clausius.

Entonces, para saber cuál es el valor medio temporal de la energía cinética de un sistema (líquido, gas ideal, sólido cristalino, ...) es preciso conocer el Virial del mismo.

Veamos cuánto vale el virial para un gas ideal, encerrado en un recipiente de volumen V y superficie Σ que no cambian en el tiempo. En un gas ideal no hay fuerzas interiores, sólo existen interacciones de las moléculas con las paredes del recipiente. En este modelo la presión P se interpreta como el valor medio temporal de la fuerza que actúa por unidad de área sobre las paredes del recipiente, por lo tanto (ver Fig. 12)

$$\Omega = \frac{1}{2} \iint_{\Sigma} (x p \cos \alpha ds + y p \cos \beta ds + z p \cos \gamma ds) \quad (53)$$

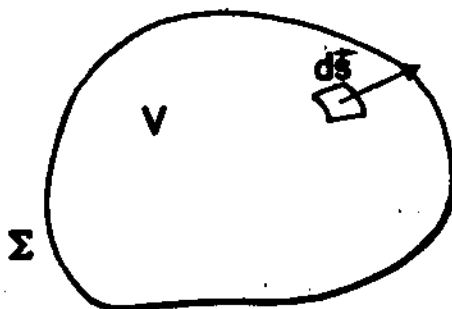


Figura 12

ya que $\langle df_x \rangle = -p ds \cos \alpha$, donde α es el ángulo entre $d\vec{s}$ y el eje x y análogamente para las coordenadas y y z . Teniendo en cuenta que la presión no depende de la posición del elemento de área (es constante para todos los puntos de Σ), (53) puede escribirse como

$$\Omega = \frac{p}{2} \iint_{\Sigma} \vec{r} \cdot d\vec{s}$$

Usando el teorema de la divergencia

$$\Omega = \frac{1}{2} p \iint_{\Sigma} \vec{r} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{2} p \iiint_V \text{div } \vec{r} dv$$

y como $\text{div } \vec{r} = 3$ resulta que

$$\Omega = \frac{3}{2} pV$$

o sea

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} pV..$$

El valor medio temporal de la energía cinética para un gas ideal está ligado a través del producto pV con la temperatura del gas

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} nRT..$$

Es muy importante notar que es el valor medio temporal de la energía cinética lo que está relacionado con la temperatura.

Ahora, uno podría preguntarse: ¿Y dentro de este modelo cómo se representa el calor? Los cuerpos no tienen calor !!! El calor, lo mismo que el trabajo, son funciones de transformación, funciones de línea. Los cuerpos no tienen calor de la misma forma que no tienen trabajo. La temperatura, en cambio, está ligada a la energía interna.

Introduciendo fuerzas internas en la expresión para el virial,

Clausius llegó a una de las primeras ecuaciones de estado para gases reales.

Para ampliar se puede consultar el libro de Jeans "Teoría Dinámica de Gases", donde se podrá hallar el tratamiento de Clausius de las ecuaciones de estado para gases reales.

3.2. Teoría de Maxwell

Maxwell trabajó con promedios espaciales. Acá surge el gran problema de la mecánica estadística (aún no resuelto) de la igualdad entre promedios espaciales y temporales.

La demostración errónea de Maxwell de su ley de distribución de velocidades es la siguiente (mas detalles en Sommerfeld, Thermodynamics).

Distribución de Maxwell para un gas monoatómico (1860):

Si seleccionamos una molécula arbitraria del gas encontramos que las componentes de su velocidad tienen ciertos valores arbitrarios v_x, v_y, v_z . Consideramos ahora la probabilidad de que la primera componente tenga un valor que yace entre v_x y $v_x + dv_x$ y la denotamos por

$$f(v_x)dv_x .$$

(54)

Posiblemente sea ésta la primera vez que se introduce en física el concepto

de probabilidad para tratar el problema mecánico de muchos cuerpos.

Lo mismo puede decirse para las componentes v_y y v_z cuando las dos restantes no son conocidas; la función de distribución de probabilidad debe ser la misma que antes $f(v_y)$ y $f(v_z)$ puesto que no hay ninguna dirección privilegiada en el espacio. No es sin embargo evidente que la probabilidad de que la molécula tenga velocidad v_y sea $f(v_y)dv_y$ cuando se conoce v_x . En general, uno esperaría que fuese de la forma $g(v_x, v_y)dv_y$.

Maxwell supuso

que esta independencia de las probabilidades era cierta en la teoría de gases y este es el punto flojo de su demostración en 1860; él se dió cuenta de eso. Nótese que la independencia de las probabilidades no es consecuencia de las leyes de la mecánica ni de simetrías, se trata por el momento simplemente de una suposición plausible, ad hoc.

El vector velocidad \vec{v} que resulta de v_x, v_y, v_z pertenece al elemento de volumen $dv_x dv_y dv_z$ del espacio de velocidades y la probabilidad de que el extremo de \vec{v} sea encontrado en este elemento de volumen es igual a

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z \quad (55)$$

usando la suposición de la independencia de las probabilidades. Tomando en cuenta la isotropía de todas las direcciones de la velocidad, y entonces el hecho de que todas son igualmente probables podemos introducir una nueva función F que depende sólo del módulo de la velocidad. Así

$$F(v) d^3v \text{ con } d^3v = dv_x dv_y dv_z$$

es la probabilidad de que la partícula tenga velocidad \vec{v} en el elemento de volumen d^3v . Comparando (54) y (55), encontramos que

$$F(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z). \tag{56}$$

Para determinar las funciones F y f de la ecuación funcional anterior podemos proceder como sigue:

a) Diferenciación logarítmica de (56) con respecto a v_x :

$$\frac{v_x F'(v)}{v F(v)} = \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} \tag{57}$$

b) Introducción de las abreviaturas

$$\phi(v) = \frac{1}{v} \frac{F'(v)}{F(v)} \quad \phi(v_x) = \frac{1}{v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} \tag{58}$$

y entonces (58) toma la forma

$$\phi(v) = \phi(v_x) \tag{59}$$

c) Diferenciación con respecto a v_y o v_z conduce a

$$\phi'(v) = 0, \quad \phi(v) = \text{const.}$$

Suponiendo que la constante vale $-2/a^2$, encontramos en vista de (59) que también tenemos $\phi(v_x) = -2/a^2$ y de acuerdo con (58)

$$\frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} = -\frac{2v_x}{a^2} \text{ y así } \ln f(v_x) = A - \frac{v_x^2}{a^2}.$$

Poniendo $e^A = a$ tenemos

$$f(v_x) = ae^{-v_x^2/a^2}.$$

El resultado es bonito, se encuentra que la probabilidad está dada por la forma standard de las leyes estadísticas, esto es, por la función de distribución de errores de Gauss. El valor más probable de la componente v_x es $v_x = 0$, y las desviaciones de él se distribuyen simétricamente hacia cada lado según la curva de probabilidad de Gauss.

La constante a puede ser determinada de la condición de que existe la certeza de que v_x tiene algún valor entre $-\infty$ e ∞ .

Luego

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1.$$

Aún cuando las velocidades de las partículas están acotadas, hemos introducido límites de integración infinitos; esto es posible porque la distribución f decae exponencialmente y se hace despreciable para valores suficientemente grandes de la velocidad. De allí sigue que

$$a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v_x^2/\alpha^2} dv_x = a\alpha\sqrt{\pi} \text{ y entonces la normalización es}$$

$$a = 1/\sqrt{\pi}\alpha.$$

Estamos interesados en la fracción de partículas dN/N cuya velocidad tiene una magnitud entre v y $v+dv$, sin importar su dirección. O sea, nos interesa

$$\frac{dN}{Ndv} = \int d\Omega v^2 F(v).$$

Entonces, ya que $\int d\Omega = 4\pi$, al integrar sobre las direcciones hallamos

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{\alpha}\right)^2 e^{-v^2/\alpha^2} \frac{dv}{\alpha} \quad (60)$$

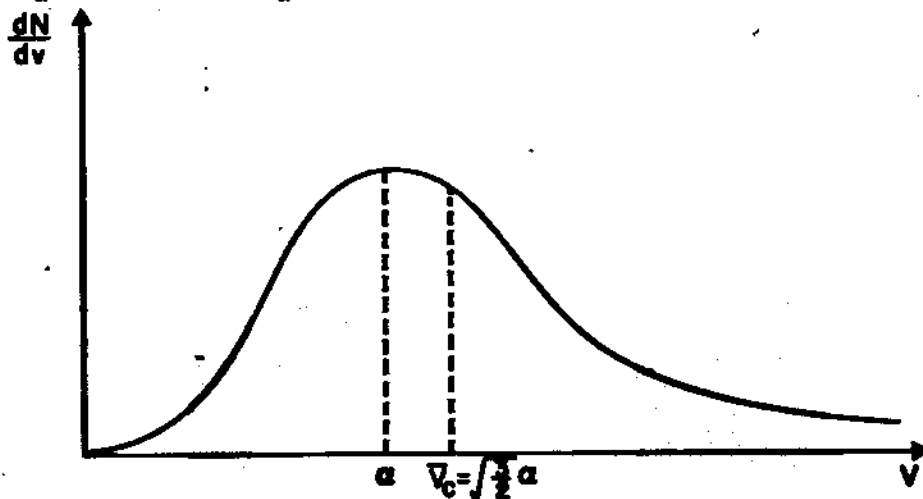


Figura 13

a resulta ser el valor más probable de la velocidad (se obtiene hallando el máximo de (60)).

α está ligado también a la velocidad media cuadrática:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 \frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \alpha^2. \quad (61)$$

De (61)

$$\overline{v_c} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha \quad (62)$$

o sea $\overline{v_c} > \alpha = v_p$.

Nótese que la velocidad media cuadrática está promediada espacialmente (i.e. en el espacio de velocidades) sobre todas las moléculas y además está ligada a una magnitud fundamental: la energía cinética media de las moléculas \overline{K} . En efecto

$$K = \sum \frac{1}{2} mv^2$$

así que

$$\frac{\overline{K}}{N} = \frac{1}{N} \sum \frac{1}{2} mv^2 = \frac{m}{2N} \sum v^2 = \frac{m}{2} (\overline{v_c})^2$$

y entonces

$$\overline{K} = \frac{1}{2} Nm (\overline{v_c})^2$$

y de (62)

$$\overline{K} = \frac{3}{4} M \alpha^2 \quad \text{con } M = Nm,$$

que relaciona la velocidad más probable con el valor medio espacial de la energía cinética.

3.3. Hipótesis Ergódica

Resumiendo: Tenemos dos teorías: a) Una teoría cinética (de Clausius) que nos da el valor medio temporal de la energía cinética

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} RT$$

b) Una teoría estadística (de Maxwell) que da el valor medio espacial de la energía cinética

$$K = \frac{3}{4} Ma^2 .$$

O sea, en la teoría de Clausius promediamos temporalmente y ligamos el promedio temporal con el concepto de temperatura empírica. pV es la definición de temperatura. ¿Cómo se introduce la temperatura? Con el termómetro de gas. Las magnitudes se introducen por la forma como se las mide. La temperatura se mide con p y V .

Lo que ha hecho el señor Clausius es dar una interpretación microscópica de la temperatura. La temperatura medida por el pV representaría en una teoría (la teoría cinética), el promedio temporal de la energía cinética. En cambio en la teoría del

benemérito Sr. Maxwell, el promedio espacial de la energía cinética está ligado al concepto de velocidad más probable para una molécula.

El postulado fundamental del ergodismo es:

$$\langle K \rangle = \bar{K}$$

Maxwell lo admitió, resultando entonces que

$$\frac{3}{4} M \alpha^2 = \frac{3}{2} RT \quad (63)$$

de donde la velocidad más probable para una molécula de un gas, en función de la temperatura es

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

y reemplazando en (60)

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \frac{Mv^2}{2RT} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} d\left(\frac{v}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}}\right) \quad (64)$$

o en función de la energía cinética $\epsilon = \frac{1}{2} mv^2$

$$dN = \frac{4N}{\pi} \frac{\sqrt{2\epsilon}}{(2kT)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon \quad (65)$$

donde se ha reemplazado

$$\frac{M}{m} = N, \quad \frac{R}{N} = k$$

La relación (63) que también puede escribirse en la forma

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT,$$

junto con el teorema ergódico, tienen consecuencias muy interesantes (ver apéndice 3).

3.4. Teoría de Boltzmann

Lo que se trata de hacer ahora es demostrar la ley de Maxwell evitando el postulado de independencia de las componentes de la velocidad. (Lo anterior no significa que la distribución de Maxwell haya perdido utilidad, es muy importante en la teoría del transporte; se usa en el estudio de viscosidad de gases, en la teoría del transporte de neutrones en la pila atómica y en toda la teoría del transporte de moléculas).

El primer intento en este sentido es el de Boltzmann, pero la verdadera mecánica estadística nace con Gibbs quien define una probabilidad compatible con las leyes de la mecánica.

La gran virtud de Gibbs es dar el concepto de probabilidad basándose en un teorema mecánico, pero debemos ser cautelosos porque esas ideas se aplican en mecánica clásica donde tiene sentido un espacio de fases, pero no valen para un sistema cuántico. En el caso cuántico los teoremas son análogos pero no son en el espacio de fases.

En estas circunstancias la única posibilidad de obtener las distribuciones tanto clásica como cuánticas es:

- 1) Ver ordenadamente cómo se obtienen las distintas distribuciones mediante un método combinatorio.
- 2) Justificarlas por comparación con el experimento.

Método combinatorio:

Trataremos de ver ahora cómo mediante una teoría combinatoria aparece fácilmente la noción de probabilidad, pero todavía no tiene nada que ver con la mecánica, no tenemos todavía movimiento de un sistema en un espacio determinado.

Es claro que nos vemos obligados a estudiar distribuciones de tipo cuántico para poder definir las funciones de estado de sistemas cuánticos y esto nos lleva al estudio sistemático de las distribuciones con métodos combinatorios.

Veremos esto primero y daremos luego la justificación. Esto

nos va a dar una idea de cuáles son las distribuciones y podremos trabajar con ellas. Lo demás es un problema de justificación.

3.4.1 Distribuciones

Sean n celdas $(1, 2, \dots, i, \dots, n)$, cada una de ellas dividida a su vez en g_i sub-celdas. Consideremos los siguientes problemas:

1.- ¿De cuántas maneras es posible distribuir N objetos distinguibles⁶ de modo que haya a_i objetos en la celda i ?

La respuesta es (ver apéndice 4)

$$D^{(0)} = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_n!} g_1^{a_1} g_2^{a_2} \dots g_n^{a_n} \quad (66)$$

$$= N! \prod_{k=1}^n \frac{g_k^{a_k}}{a_k!}$$

2.- ¿De cuántas maneras es posible distribuir N objetos indistinguibles de modo que haya a_i objetos en la celda i con la condición de que no pueda haber más de un objeto en cada una de las g_i sub-celdas?

La respuesta es

$$D^{(1)} = \prod_{k=1}^n \frac{g_k!}{a_k!(g_k - a_k)!}$$

3.- ¿De cuántas maneras es posible distribuir N objetos indistinguibles de modo que haya a_i objetos en la celda i sin condición acerca de la ocupación de las g_i subceldas?

La respuesta es

$$D^{(2)} = \prod_{k=1}^n \frac{(a_k + g_k - 1)!}{a_k!(g_k - 1)!} \tag{67}$$

A continuación veremos cómo estas fórmulas combinatorias nos permiten describir la estadística de sistemas de partículas independientes (es decir, sin interacción entre ellas).

a_k representa el número de partículas que tienen una deter-

minada propiedad denotada por el subíndice k , por ejemplo con una energía ϵ_k ; $D^{(0)}$, $D^{(1)}$, $D^{(2)}$ dan lo que se llama en mecánica el número de complexiones. Una complexión es un determinado arreglo.

En las tres distribuciones anteriores imponemos las condiciones de conservación del número de partículas N

$$\sum_{k=1}^{\ell} a_k = N \quad (68)$$

y de conservación de la energía E

$$\sum_{k=1}^{\ell} a_k \epsilon_k = E. \quad (69)$$

El método combinatorio está basado en admitir a priori que todas las complexiones tienen igual probabilidad. Este "postulado de igual probabilidad a priori" no puede demostrarse en base a las leyes de la mecánica, pero es compatible con las mismas. Las cantidades D son función del conjunto de valores $a_1, a_2, \dots, a_{\ell}$ y dan el número de complexiones que corresponden a ese conjunto. Como se supone que todas las complexiones tienen igual probabilidad, el conjunto $a_1, a_2, \dots, a_{\ell}$ que aparecerá con mayor frecuencia es aquél que hace máxima la función D correspondiente. Este conjunto que hace máxima la frecuencia es el que se identifica con la distribución que corresponde al equilibrio termodinámico.

Para hallar las distribuciones correspondientes al equilibrio

termodinámico se calculan los máximos de las funciones D con las condiciones (68) y (69) usando el método de los multiplicadores de Lagrange (ver apéndice 4). Así se encuentra que para $D^{(0)}$

$$a_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \epsilon_k}} \quad \text{Maxwell-Boltzmann}$$

para $D^{(1)}$

$$a_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \epsilon_k} + 1} \quad \text{Fermi-Dirac}$$

y para $D^{(2)}$

$$a_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \epsilon_k} - 1} \quad \text{Bose-Einstein} \quad (70)$$

donde α y β son los multiplicadores de Lagrange de N y E , respectivamente. Esas fórmulas pueden agruparse en una sola

$$a_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \epsilon_k} + a} \quad a = \begin{cases} 1 & \text{FD} \\ 0 & \text{MB} \\ -1 & \text{BE} \end{cases} \quad (71)$$

Lo interesante es que existen partículas fermiónicas, es decir, tales que en cada casilla puede haber una o ninguna, y también bosones, es decir, tales que en cada casilla puede haber cualquier número.

Esto no lo hemos justificado, simplemente las hemos llamado distribuciones de M-B, de F-D y de B-E. Debemos ahora identificar qué tipo de características determina que una partícula satisfaga una u otra distribución. Por decirlo así, debemos indicar la raza de la partícula.

Se convierte ésto en un problema antropológico; es decir, tengo tres tipos de individuos posibles, tres tipos de distribuciones, ¿quiénes satisfacen a cada una de éllas?

Pauli fue el gran antropólogo que tuvo la enorme habilidad de encontrar la característica que determina cuáles partículas son fermiones y cuáles bosones.

La regla general, según Pauli, es: "Las partículas que tienen spin semi-entero son fermiones, las que tienen spin entero son bosones."

Son fermiones los electrones, los protones, los neutrones. Son bosones el fotón, el fonón, el mesón pi y, si existe, el gravitón (aún no se ha detectado, pero se sabe que, de existir, debe tener spin 2).

Veamos como se determinan las cantidades g_k en (71). Para los tres casos se hace en la misma forma. Para éillo trabajamos en el espacio de fases μ ; en este espacio cada punto representa la posición y momento de cada partícula y las N partículas forman una nube de puntos. Cada elemento del espacio μ es un pedacito de nube.

Supongamos que el sistema de N partículas es un gas contenido en un volumen V .

El elemento de volumen de espacio μ ocupado por las moléculas cuyos momentos están comprendidos entre p y $p + dp$ es

$$d\Omega = 4\pi V p^2 dp, \quad (72)$$

Pero como la energía de la partícula es

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

entonces

$$p = \sqrt{2m\epsilon} \quad \text{y} \quad dp = \frac{m}{\sqrt{2m\epsilon}} d\epsilon$$

y reemplazando en (72) obtenemos

$$d\Omega = 4\pi V m \sqrt{2m\epsilon} d\epsilon$$

que da el elemento de volumen de espacio μ ocupado por aquéllas

moléculas cuyas energías están comprendidas ente ϵ y $\epsilon + d\epsilon$.

Pero g_k es en (71) el número de celdas en que se reparten a_k moléculas de energía ϵ_k . Ese número se obtiene dividiendo $d\Omega$ por el volumen elemental de espacio μ , que llamaremos $(\Delta\mu)_k$. Admitiremos por ahora, y luego lo demostraremos, que $\Delta\mu$ es el mismo para todo el espacio μ .

Entonces

$$g = \frac{4\pi Vm \sqrt{2m\epsilon}}{\Delta\mu} d\epsilon$$

y reemplazando en (71) se obtiene

$$dN = \frac{4\pi Vm \sqrt{2m\epsilon}}{\Delta\mu} \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + a} d\epsilon \quad (73)$$

Para determinar los valores de α , β y $\Delta\mu$ en la ecuación (73) en los casos $a = 0$, -1 y 1 usaremos las distribuciones de Maxwell, Planck y la ley de Richardson, respectivamente.

Esas leyes ya eran conocidas cuando se aplicó el método combinatorio pero veremos cómo se obtienen sistemáticamente a partir del mismo.

Veamos el caso $a = 0$.

(73) puede escribirse

$$dN = \frac{4\pi Vm \sqrt{2m\epsilon}}{\Delta\mu} e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (74)$$

Si integramos entre 0 e ∞ se tiene

$$N = \frac{4\pi Vm \sqrt{2m}}{\Delta\mu} e^{-\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\beta\epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

o expresando la integral mediante la variable adimensional $u = \beta\epsilon$ se tiene

$$N = \frac{4\pi Vm \sqrt{2m}}{\Delta\mu \beta \sqrt{\beta}} e^{-\alpha} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{1/2} du$$

pero

$$\int_0^{\infty} e^{-u} u^{1/2} du = \Gamma(3/2) = \frac{1}{2} \Gamma(1/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

y entonces

$$N = \frac{2\pi Vm \sqrt{2\pi m}}{\Delta\mu \beta \sqrt{\beta}} e^{-\alpha}$$

de donde

$$e^{-\alpha} = \frac{\Delta\mu \beta \sqrt{\beta} N}{2\pi Vm \sqrt{2\pi m}}$$

y reemplazando en (74) se tiene

$$dN = \frac{2\beta N \sqrt{\beta\epsilon}}{V \sqrt{\pi}} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (75)$$

Nótese que $\Delta\mu$ se simplifica y no aparece en la fórmula final.

Para que esta distribución coincida con la de Maxwell (ec. (65)), debe identificarse

$$\beta = \frac{1}{kT} .$$

Si en (75) reemplazamos $\epsilon = \frac{1}{2} mv^2$ obtenemos la distribución de M-B en velocidades dada por (64).

Caso a = -1.

Consideremos un gas de fotones. Un fotón se caracteriza por tener masa en reposo nula:

$$m = 0 ,$$

energía

$$\epsilon = h\nu$$

Einstein

y momento

$$p = \frac{h\nu}{c}$$

Compton.

(76)

Ahora g ya no está dado por la fórmula (73), pues $m = 0$.
Hasta la ecuación (72) o sea, hasta

$$d\Omega = 4\pi v p^2 dp$$

todo anda bien, pero ahora no se puede emplear la fórmula que relaciona el impulso con la energía cinética; debe emplearse la relación de Compton (76). Con ésta, la ecuación (72) se escribe así

$$\dot{d}\Omega = \frac{4\pi V h^3 v^2}{c^3} dv .$$

y entonces

$$g = \frac{4\pi V h^3 v^2}{c^3 \Delta\mu} dv .$$

Reemplazando en (71) se tiene

$$dN = \frac{4\pi V h^3 v^2}{c^3 \Delta\mu} \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1} dv . \quad (77)$$

El número de fotones en el gas no es constante y por lo tanto no se puede aplicar la condición $\sum a_k = N$. Si se vuelve a hallar el máximo de (67) sin la condición (68) se llega a una expresión como (70) con $\alpha = 0$. Esto significa que no considerar (68) es equivalente a hacer $\alpha = 0$.

Con esta consideración, (77) se reduce a

$$dN = \frac{4\pi V h^3 v^2}{c^3 \Delta\mu} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} dv . \quad (78)$$

Si se multiplica dN por $h\nu$ se obtiene la energía total de los fotones con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$ o sea

$$h\nu dN = \nu u_\nu d\nu \quad (79)$$

donde la densidad de energía u_ν es la famosa u_ν de la teoría de la radiación. Reemplazando (78) en (79) obtenemos

$$u_\nu = \frac{4\pi h^3 \nu^2}{c^3 \Delta\mu} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (80)$$

Esta debe ser la ley de distribución espectral. La ley de distribución espectral, tal como la enunció Planck es

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (81)$$

Esto nos dice que para hacer que (80) y (81) coincidan es conveniente

1) hacer $\Delta\mu = h^3$

2) hacer $\beta = 1/kT$

3) multiplicar el segundo miembro de (80) por 2.

El argumento en que nos basamos para justificar la multiplicación por un factor 2 es el siguiente: Se debe tener en cuenta que además de la variable p (porque nosotros calculábamos solamente lo que pasaba con el impulso lineal de la partícula, es decir, el $d\Omega$ era solamente diferencial en el espacio de los impulsos y coordenadas), está la variable de spin y los fotones pueden tener spin

±1 (puede tener dos estados de polarización Así que para cada valor de energía (o de la frecuencia) puede haber dos estados. Por élllo hay que multiplicar por dos y en el caso más general por el número de estados correspondientes a un mismo impulso.

Pero Planck al deducir (81) no sabía lo que era el spin, ni tampoco la ley de distribución de Bose-Einstein. El no dedujo (81) mediante una fórmula cuántica, porque, ¡cómo iba él a usar una fórmula cuántica si él es el inventor de la mecánica cuántica! Lo que estamos haciendo es ajustar las fórmulas combinatorias a una distribución conocida.

Vemos así que la distribución (80) para fotones es exactamente la fórmula de Planck al tener en cuenta los dos estados que puede tomar el spin del fotón.

Una podría preguntarse por qué no se tomó directamente $\Delta\mu = \frac{h^3}{2}$; pues bien, lo que se está haciendo es una teoría y ésta debe acercarse lo más posible a lo que se observa y justificarse consistentemente. ¿Y si se toma

$\Delta\mu = \frac{h^3}{691.3}$? Podría ser, ¿por qué no?, pero en tal caso no se obtiene la ley de Planck y nosotros creemos en Planck. Ahora bien: es posible que mañana venga alguien y diga: ¡No!, la ley de Planck no es cierta, la verdadera es

$$u_v = \frac{3.93\pi h v^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 0.061} - 1$$

¡y sí! ..., puede ser así, por qué no? Disminuyendo el denominador y multiplicando el numerador... tal vez se logre obtener valores numéricos parecidos! Pero cómo justifica plausiblemente el 3.93? Si fuera posible justificarlo, ¡magnífico!

La ciencia se compone de un conjunto de justificaciones plausibles y de hechos experimentales realizables.

Hemos tomado un esquema combinatorio; mediante hipótesis más o menos plausibles hemos llegado a una fórmula que es parecida a la de Planck. Luego tuvimos que hacer algunas hipótesis más para ajustarla con la de Planck.

Frecuentemente los textos de mecánica cuántica hacen una aseveración tramposa al decir que "demuestran" la fórmula de Planck... Pero no demuestran nada la fórmula de Planck. Lo que hacen es tomarla como patrón y calibrar la fórmula estadística con ella.

La gran demostración de la fórmula de Planck fue dada por Einstein, por un método genial que satisface el principio de correspondencia.

El método de Planck es un poco sucio, pues él aplicó la mecánica estadística clásica, pero reemplazó las integrales sobre las energías, por sumas infinitas $\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$ hasta que encontró que la suma de una serie geométrica ($\epsilon_i = i \epsilon_0$, i entero)

conducía al resultado deseado. Pero lo que salvaba a su fórmula no era la demostración, sino la experiencia. Bueno, ¡y esa es la ciencia!

Si hubiera supuesto que la serie era una serie de Dirichlet tal vez tampoco hubiera tenido inconveniente alguno en sumarla pero no habría conducido a la fórmula que describe correctamente el espectro de un cuerpo negro.

Planck nunca supuso que la energía de un oscilador fuera múltiplo entero del quantum elemental $\epsilon_1 = h\nu$. En ningún libro salvo en el trabajo original de Planck se dice esto claramente. ¿Cómo Planck, que es el genitor de la teoría, antes de nacer el chico va a trabajar con él?

Después de estos confusos argumentos Planck llegó a la siguiente fórmula

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon_0}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

que como tenía que ajustar con la ley de Wien de la termodinámica fenomenológica que dice que

$$u_\nu = \frac{\nu^2 kT}{c^3} f\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

donde f era desconocida, Planck tuvo que admitir que el mínimo de energía que interviene en la progresión geométrica debe ser proporcional a ν y entonces puso $\epsilon_0 = h\nu$, donde h es la constante de proporcionalidad.

Nunca se imaginó Planck que esa constante iba a ser el número π de la física. Lo que tuvo Planck de virtuoso fue conseguir un ajuste perfecto de los datos experimentales.

El $\Delta p = h^3$ se elige por lo tanto para que la ecuación (80) coincida con la fórmula de Planck. Una vez que se sabe que $\Delta p = h^3$, porque da la fórmula de Planck, entonces la gente dice: "... ahhh! claro! ¿Cómo no iba a ser el tamaño de la celda del orden de h^3 ? ¡Pero lógico! h es el valor de la fluctuación en el espacio μ , porque por el principio de incertidumbre debe ser

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

y celdas más chicas que ésta no pueden existir".

Se podría argumentar: "Pero que flojo!: son justificaciones en base a una fórmula conocida..." Y bueno, ¿qué quiere?, ¡ASI ES LA FISICA!

¿Prefiere lo que dice Tolman, cuya hipótesis fundamental implícita consiste en elegir todas las casillas de igual tamaño e

igual a h^3 ? ¿Pero por qué?! ¡Hay que mostrar la cocina del asunto!!
Claro!! la sala es más linda, pero si usted quiere ver como está
hecha la comida tiene que ir a la cocina!

β es igual a $1/kT$ simplemente porque para que la ecuación
(80) coincida con la fórmula de Planck debe ser $1/kT$.

La gran justificación de la distribución de Bose-Einstein es
que da la ley de Planck.

Caso $a = 1$.

Partimos de (73) ya reemplazando $\Delta\mu = h^3$. Entonces

$$dN = \frac{4\pi V m \sqrt{2m\epsilon}}{h^3} \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + 1} d\epsilon \quad (82)$$

Para electrones se debe multiplicar ésta por 2 porque existen
dos estados de spin (spin $\pm \frac{1}{2}$) para cada valor del momento p .
La densidad de electrones (número de electrones que en la unidad
de volumen tienen energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$) es:

$$\rho(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} 8\pi m^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + 1} \quad (83)$$

donde, $\beta = 1/kT$. En general en toda la mecánica estadística
cuántica el multiplicador de Lagrange β que corresponde a la con-
servación de la energía es igual a $1/kT$. Esto debe ser así porque

en el caso en que el volumen tiende a infinito, la distribución debe coincidir con la de Maxwell-Boltzmann.

Como explicaremos más adelante, α debe ser negativo, así que escribimos $\alpha = -\gamma$ con $\gamma > 0$, y llamando

$$\epsilon_m = \gamma kT > 0$$

la fórmula (83) puede escribirse como

$$\rho(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} 8\pi m^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_m}{kT}} + 1} \quad (84)$$

Se comprende fácilmente por qué α es negativo; si $\epsilon - \epsilon_m$ fuese siempre mayor que cero entonces siempre tendríamos $\rho(\epsilon) = 0$ en $T = 0$, que es precisamente la característica de las partículas de Maxwell. La diferencia con el caso cuántico es que para $T = 0$ puede haber una densidad diferente de cero, lo cual se puede obtener si la constante α es negativa. Es decir, aquí mostramos que si se quiere una densidad distinta de cero en $T = 0$, entonces debemos tener $\alpha < 0$.

La ecuación (84) se representa gráficamente en la Fig. 14. Para $T \neq 0$, $\rho(0) = 0$, crece luego con ϵ pero como el denominador crece exponencialmente la curva vuelve a caer y tiende a cero en forma exponencial cuando $\epsilon \rightarrow \infty$. Para $T = 0$, la ecuación (84)

sólo tiene sentido si $\epsilon < \epsilon_m$ (Fig.15) y es una parábola. Para $\epsilon > \epsilon_m$, $\rho(\epsilon) = 0$. A medida que la temperatura aumenta, la curva del gráfico 15 tiende a la del 14.

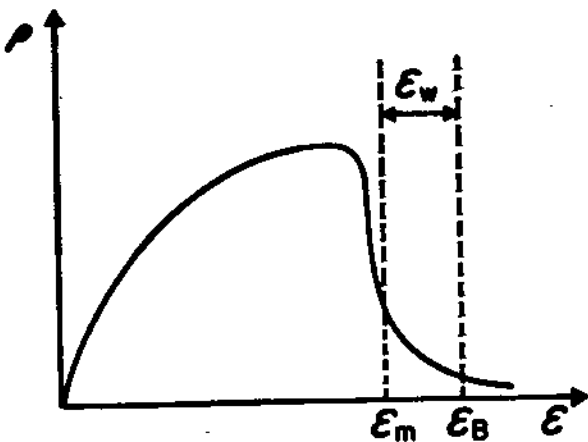


Figura 14

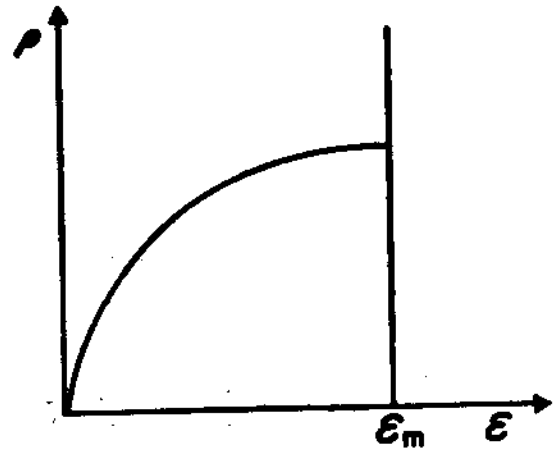


Figura 15

Esto es muy interesante porque el área de esa curva debe representar el número total de electrones (incluso para $T = 0$). ¿Puede haber electrones con energía diferente de cero cuando $T = 0$? Sí, claro, aquéllos cuya energía ϵ satisface $\epsilon < \epsilon_m$. Esta es la diferencia entre la estadística clásica y la cuántica: en la clásica, en $T = 0$ no hay energía cinética, no hay movimiento, mientras que en cuántica sí lo puede haber.

Aplicaremos ahora estos resultados al caso de la emisión termodiónica desde metales. El metal será descrito mediante el modelo de Sommerfeld que consiste en suponer un gas de N electrones libres encerrado en un volumen V .

Veamos ahora cuál es la energía máxima que pueden tener los electrones a 0°K .

La densidad a 0°K está dada por

$$\rho(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2} \ 8m^{3/2} \ \pi \ \sqrt{\epsilon}}{h^3} & 0 < \epsilon < \epsilon_m \\ 0 & \epsilon > \epsilon_m \end{cases}$$

El número de electrones libres por unidad de volumen en el metal debe ser

$$\frac{N}{V} = \int_0^{\infty} \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{\sqrt{2} \ 8\pi \ m^{3/2} \ \epsilon_m^{3/2}}{h^3 \ 3/2} ;$$

de donde

$$\epsilon_m = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{9N^2}{\pi^2 V^2} \right)^{1/3}$$

y vemos que la energía máxima depende del número de electrones libres por unidad de volumen. Pero el número de electrones libres por unidad de volumen (los metales tienen de 1 a 4 electrones libres por átomo) es una constante para cada metal y entonces ϵ_m será una constante para cada metal.

Para estudiar el efecto termoiónico reescribamos la fórmula (82) donde ahora sabemos cuánto valen todos los parámetros que allí aparecen:

$$dN = \frac{8\pi m^{3/2} \sqrt{2\epsilon}}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_m}{kT}} + 1} d\epsilon . \quad (85)$$

Si en lugar de trabajar en el espacio de energías calculamos el número de electrones que tienen velocidades comprendidas entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$, la (85) toma la forma

$$dN = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_m}{kT}} + 1} dv_x dv_y dv_z .$$

Nos interesa escribir dN en esta forma porque queremos calcular la corriente emitida en una dirección normal al metal. (Fig. 16). Tomando la dirección x como normal al metal, esta corriente estará dada por

$$dJ = ev_x dN.$$

v_y y v_z pueden tener cualquier valor pero v_x necesita un valor mínimo para superar la barrera de potencial ϵ_B del metal. La energía cinética tiene que ser tal que el electrón pueda alejarse indefinidamente. Esa energía mínima debe ser tal que

$$\frac{1}{2} mv_{x0}^2 = \epsilon_B .$$

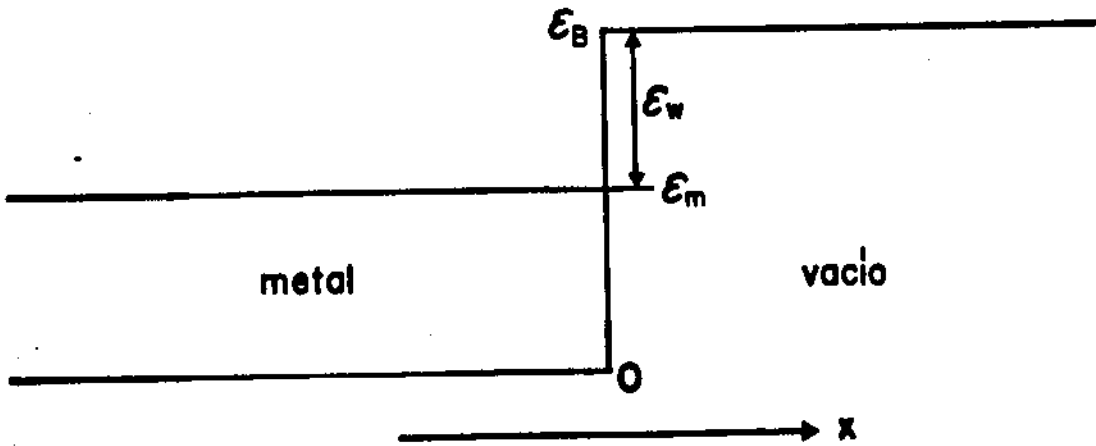


Figura 16

La densidad de corriente estará dada entonces por

$$J = \frac{2m^3 e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{v_{x0}}^{\infty} dv_x \frac{v_x}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_m}{kT}} + 1} \quad (86)$$

La diferencia entre la energía mínima que necesitan tener los electrones para salir del metal y la energía máxima que tienen a 0°K es lo que se llama FUNCION TRABAJO del metal. Ver Fig. 16.

Però $e^{(\epsilon - \epsilon_m)/kT} \geq e^{(\epsilon_B - \epsilon_m)/kT}$ y para el caso de las lámparas cuyos filamentos trabajan a 800 ó 1000°K, $e^{(\epsilon_B - \epsilon_m)/kT} = 4 \times 10^7 \gg 1$, así que podemos aproximar (86) por

$$J = \frac{2m^3 e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{v_{x0}}^{\infty} dv_x v_x e^{-\frac{\epsilon_m - \epsilon}{kT}} \quad (87)$$

y ya que

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

la (87) queda

$$J = \frac{2m^3 e}{h^3} e^{\frac{\epsilon_m}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \int_{v_{x0}}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x,$$

pero

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{m}{2kT} v_y\right)^2} d\left(\frac{m}{2kT} v_y\right)$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}};$$

en z lo mismo, y la integral en v_x es inmediata:

$$\int_{v_{x0}}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x = \frac{kT}{m} e^{-\frac{mv_{x0}^2}{2kT}}$$

$$= \frac{kT}{m} e^{-\epsilon_B/kT},$$

así que

$$J = \frac{2m^3 e}{h^3} \frac{2\pi kT}{m} e^{\frac{\epsilon_m - \epsilon_B}{kT}} \frac{kT}{m}$$

y como por definición

$$\epsilon_w = \epsilon_B - \epsilon_m$$

es la función trabajo, resulta que

$$J = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{-\epsilon_w/kT}.$$

Esta es la famosa fórmula de Richardson y tiene una historia muy interesante (ver p.e.: L.H. Hoddeson and G. Baym, 1980).

Edison fue el primero en suponer que un alambre caliente emite cargas eléctricas y Richardson interpretó ese fenómeno como siendo evaporación de electrones. Al calentar el metal los electrones adquieren energía cinética y se evaporan como un gas y entonces calculando con la estadística de M-B Richardson obtuvo su famosa ley pero con $T^{1/2}$. En 1918 se le ocurrió una demostración de tipo termodinámico, independiente de cualquier modelo sobre la estructura de la materia, y llegó a la ley con T^2 . Cualquiera de las dos anda bien con la experiencia y si uno pone T^3 también anda bien, porque lo que predomina es el término exponencial, pero si la termodinámica fenomenológica dice T^2 no puede ser $T^{1/2}$. La estadística de M-B falla, el gas de electrones no se comporta como un gas de moléculas, entonces se quiere ver qué estadística siguen los electrones, de que raza son y con F-D es como se obtiene T^2 . De ahí nació la estadística de Fermi-Dirac.

APENDICE 1

SUPERCONDUCTIVIDAD: ANALISIS TERMODINAMICO DE LA TRANSICION DE FASE CON CAMPO MAGNETICO

RESEÑA HISTÓRICA

Poco tiempo después de lograr la liquefacción del He, Kamerlingh Onnes emprendió el estudio de la resistividad de metales en el nuevo rango de temperaturas disponible. En 1911, durante una serie de mediciones realizadas en Hg con temperaturas decrecientes, halló que a 4.2 K la resistividad se anulaba. Dio a este fenómeno el nombre de Superconductividad. Esta transición de un estado de conductividad "normal" (N) a uno de superconductividad (S) ocurre para muchos metales y compuestos a una temperatura crítica, bien definida, denotada por T_c .

Inicialmente se pensó que las propiedades electrodinámicas del estado superconductor podrían ser descritas simplemente suponiendo una resistividad $\rho = 0$. Existían dos motivos para ello: primero, las mediciones directas de ρ indican que su valor cae por debajo de cualquier nivel detectable y segundo, porque al introducir un superconductor en un campo magnético H se inducen corrientes superficiales *persistentes* (sin disipación) que impiden la entrada de líneas de campo B dentro del superconductor. En este sentido el superconductor se comporta como un diamagnético perfecto con una susceptibilidad $\chi = -1/4\pi$, puesto que $B = H + 4\pi M = 0$ en su interior y $M = \chi H$.

En 1913 Kamerlingh Onnes descubre que si por un superconductor se hace pasar una densidad de corriente mayor que cierto va-

lor crítico, la superconductividad es destruida (ocurre una transición $S \rightarrow N$). En 1916 Silsbee muestra que el factor que determina esa transición no es la corriente en sí, sino el campo magnético asociado con ella.

En 1933, el resultado de una famosa experiencia de Meissner y Ochsenfeld mostró que la condición $\rho = 0$ no es suficiente para describir el comportamiento electrodinámico del estado superconductor. Como se mencionó antes, esta condición permite entender la inducción de corrientes persistentes cuando el material se enfría *primero* para hacerlo superconductor y *después* se lo somete a un campo magnético, el cual no consigue penetrar. En la experiencia de Meissner y Ochsenfeld *primero* se aplica el campo H al material en el estado normal, donde por supuesto penetra (las corrientes inducidas por la variación de campo magnético son rápidamente disipadas). *Después*, sin variar H , el material es enfriado. Se observa que al ocurrir la transición $N \rightarrow S$, a una temperatura crítica que depende del campo aplicado, $T_c(H)$, el campo B es expulsado del interior del superconductor. Evidentemente este resultado no puede explicarse con la única hipótesis de que $\rho = 0$, puesto que no hubo variación de H para inducir corrientes capaces de cancelar el campo B en el superconductor.

Las ecuaciones fenomenológicas de London (1935) describen las propiedades electrodinámicas de los superconductores: la resistividad nula y además el efecto Meissner.

La teoría cuántica de la superconductividad en metales fue desarrollada por Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) en 1956. La teoría cuántica de los superconductores cerámicos de alta temperatura no ha sido todavía totalmente desarrollada.

VARIABLES DE ESTADO

La descripción termodinámica de la superconductividad en términos de las variables H y T es posible en virtud del efecto Meissner. Veamos por qué.

Ya mencionamos que un campo magnético es capaz de destruir la superconductividad. Podemos trazar el diagrama de fase correspondiente (Fig. 1), donde la curva $H(T)$ separa las fases normal y su-

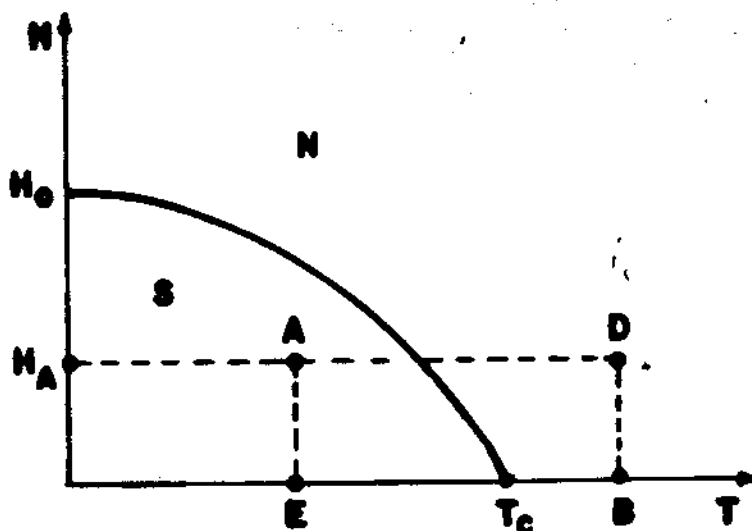


Fig. 1

perconductor. Consideremos primero la experiencia que consiste en ir del punto B al punto A pasando por el punto E . El material en el estado N a la temperatura T_B y con $H = 0$, es enfriado hasta la temperatura $T_E < T_c$ (donde es S). Se aplica luego el campo H_A y el flujo magnético no penetra en el material. Esta secuencia se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.

En la experiencia de Meissner, en cambio, se sigue el camino $B \rightarrow D \rightarrow A$. O sea, se aplica primero el campo H_A en el estado N a la

temperatura T_B , luego se enfría el material desde la temperatura T_B hasta la temperatura T_E . Sorprendentemente, como se enfatizó mas arriba, el campo B es expulsado del interior del superconductor al pasar por $T_c(H_A)$, de tal forma que el estado final es el mismo (Fig. 3).

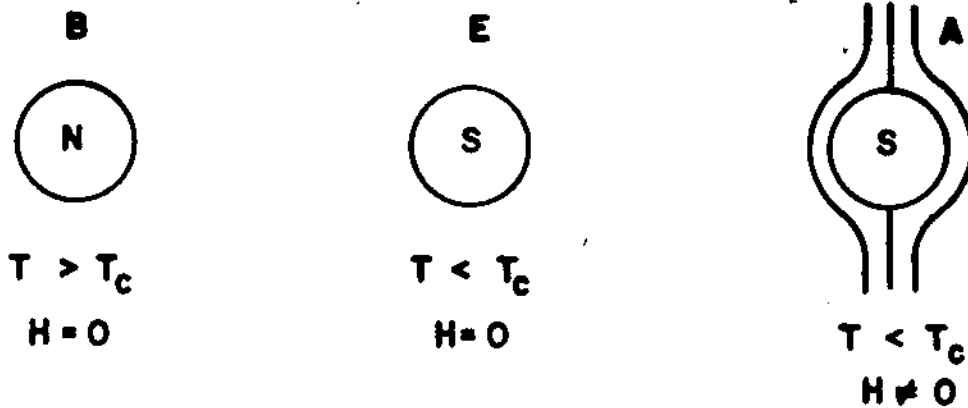


Fig. 2

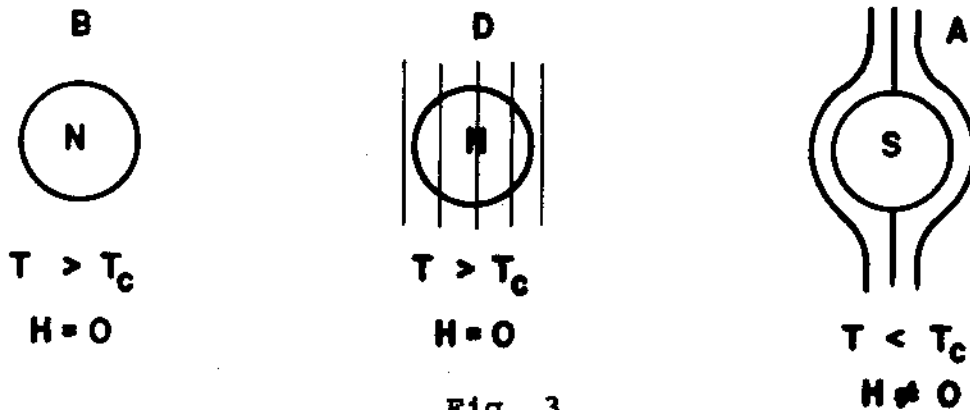


Fig. 3

Concluimos entonces que el estado del sistema depende solamente de H y T y no de la historia del sistema. En otras palabras, el estado final no depende de la secuencia en que se aplica el campo H y se baja la temperatura. Las variables H y T determinan el estado del sistema y entonces pueden usarse como variables termodinámicas.

ANÁLISIS TERMODINAMICO DE LA TRANSICION SUPERCONDUCTORA EN PRESEN-
CIA DE CAMPO MAGNETICO

Consideramos una muestra cilíndrica de material dentro de un solenoide que genera un campo H, todo inmerso en un criostato con He líquido. Consideramos un ciclo como el de la Fig. 4. Partimos del punto A.

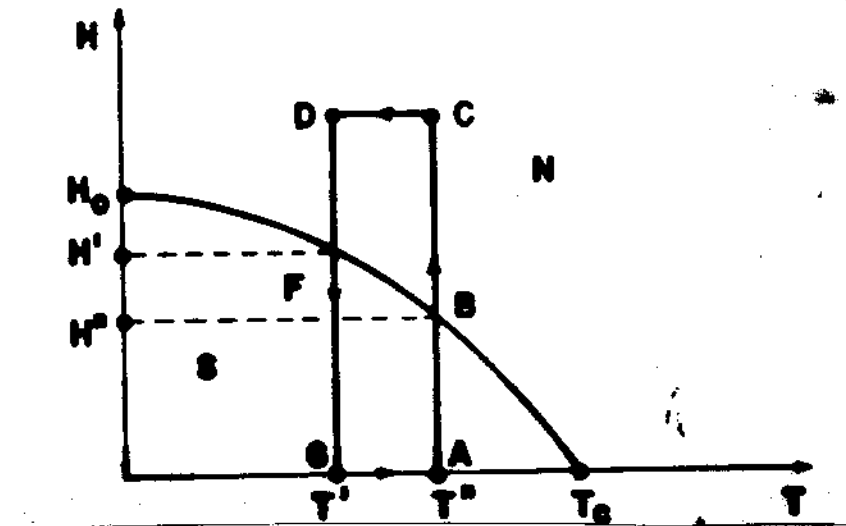


Fig. 4

El trabajo para establecer un campo H en un solenoide vacío es

$$W (\text{solenoid}) = \int_0^H \frac{H}{4\pi} dH = H^2 / (8\pi) . \quad (1)$$

Cuando el solenoide tiene un núcleo el trabajo es

$$W(\text{solenoid} + \text{núcleo}) = \int_0^H \frac{H}{4\pi} dB = H^2 / (8\pi) + \int H dM \quad (2)$$

ya que $B = H + 4\pi M$. El término $H^2 / (8\pi)$ aparece en ambos casos, entonces decimos que $\int H dM$ es la energía que se requiere debido a la presencia del núcleo. A lo largo del camino A → B la susceptibili-

dad es $\chi = -V/(4\pi)$ donde V es el volumen de la muestra, luego $M = -(V/4\pi)H$ y el trabajo necesario para ir de A a B es

$$L_{AB} = - (V/8\pi) H'^2 \quad (3)$$

Análogamente,

$$L_{FG} = + (V/8\pi) H''^2 \quad (4)$$

Cuando el material está en el estado normal (durante la trayectoria BCDF) su susceptibilidad puede despreciarse y no contribuye al trabajo magnético. Finalmente, el trabajo realizado durante todo el ciclo es

$$L = \frac{V}{8\pi} [H'^2 - H''^2] = - \frac{V}{8\pi} \frac{dH^2}{dT} \theta \quad (5)$$

donde $\theta = T'' - T'$.

Analizamos ahora la cantidad de calor intercambiada durante el ciclo. Al atravesar el punto B se transfiere una cierta cantidad de calor Q'' (necesaria para destruir el estado superconductor), hay una transformación de fase a temperatura constante. En el trayecto C → D la muestra cede una cantidad de calor $c_n \theta$, donde c_n es el calor específico del material en el estado normal. Al atravesar el punto F hay nuevamente una transformación de fase, esta vez del estado N al estado S y el sistema cede una cantidad de calor Q' . Finalmente, en el trayecto F → A el sistema absorbe la cantidad de calor $c_s \theta$, donde c_s es el calor específico de la muestra en el estado S.

Ahora aplicamos las leyes de la termodinámica. Según la primera ley, en todo ciclo cerrado debe ser $Q = L$, o sea, en este caso

$$L = Q'' - Q' + (c_s - c_n) \theta \quad (6)$$

o

$$L = \left[\frac{dQ}{dT} + c_s - c_n \right] \theta \quad (7)$$

donde L está dado por (5).

El ciclo considerado es irreversible porque las trayectorias $C \rightarrow D$ y $F \rightarrow A$ son irreversibles. En efecto, para ir de C a D el sistema a la temperatura T'' es puesto en contacto con una fuente más fría hasta que alcanza la temperatura T' . Durante esa transformación se produce la transferencia irreversible de calor $c_n \theta$. Análogamente en el trayecto $F \rightarrow A$ se produce la transferencia irreversible de calor $c_s \theta$. Sin embargo, estas transferencias irreversibles de calor pueden hacerse arbitrariamente pequeñas tomando θ suficientemente pequeño. Y en el límite, cuando $\theta \rightarrow 0$, el ciclo puede considerarse reversible si admitimos además que la destrucción del estado superconductor por un campo magnético es reversible. En ese caso podemos invocar el teorema de Carnot que da el rendimiento r del ciclo.

$$r = \frac{L}{Q''} = 1 - \frac{T'}{T''} = \frac{T'' - T'}{T''} \quad (8)$$

Despreciando cantidades del orden de θ^2 podemos usar (8) para escribir

$$L = Q \frac{\theta}{T} \quad (9)$$

donde $T = T'' = T'$ y $Q = Q'' = Q'$. Sigue de (7) y (8) que

$$\frac{dQ}{dT} + c_s - c_n = \frac{Q}{T} \quad (10)$$

y usando la relación

$$T \frac{d}{dT} \left[\frac{Q}{T} \right] = \frac{dQ}{dT} - \frac{Q}{T} \quad (11)$$

sigue que

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{Q}{T} \right] = - \frac{c_s - c_n}{T} \quad (12)$$

Por otra parte, de (5) y (9) sigue que

$$- \frac{V}{8\pi} \frac{dH^2}{dT} = \frac{Q}{T} \quad (13)$$

o

$$- \frac{V}{4\pi} H \frac{dH}{dT} = \frac{Q}{T} \quad (14)$$

De los datos experimentales para $H(T)$ (Fig. 1), se ve que en $T = T_c$ es $H = 0$ y entonces de (14) puede concluirse que $Q = 0$. Análogamente, en $T = 0$ es $dH/dT = 0$ y sigue de (14) que aquí también debe ser $Q = 0$. O sea, el calor de transformación Q es cero en $T = 0$ y en $T = T_c$.

Diferenciando (14) con respecto a la temperatura y usando (12) sigue que

$$-\frac{V}{4\pi} \left\{ \left[\frac{dH}{dT} \right]^2 + H \frac{d^2H}{dT^2} \right\} = -\frac{c_s - c_n}{T} \quad (15)$$

En $T = T_c$, donde $H = 0$, Ec. (15) indica que

$$\left[\frac{dH}{dT} \right]_{T=T_c}^2 = \left[\frac{4\pi}{V} \frac{c_s - c_n}{T} \right]_{T=T_c} \quad (16)$$

Esta expresión relaciona la pendiente de $H(T)$ en $T = T_c$ con el salto en el calor específico a la temperatura de transición T_c , con $H = 0$. Ambas cantidades son directamente accesibles al experimento y los resultados confirman (16).

La verificación experimental de (16) es de fundamental significado para la teoría de la superconductividad. En especial muestra que la destrucción de la superconductividad por un campo magnético puede considerarse como reversible desde el punto de vista termodinámico.

Finalmente, como la curva $H(T)$ puede aproximarse bastante bien por la expresión analítica

$$H = H_0 \left[1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \right] \quad (17)$$

sigue de (14) y (15) que podemos aproximar

$$Q = \frac{H_0^2 V}{2\pi} \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \left[1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \right] \quad (18)$$

y

$$c_s - c_n = \frac{V}{2\pi} \left[\frac{H_0}{T_c} \right]^2 \left[3 \frac{T^3}{T_c^2} - T \right] \quad (19)$$

APENDICE 2

MAGNETIZACION DE UNA RED DE SPINS 1/2. APLICACION DEL METODO COMBINATORIO

Consideremos una red cúbica simple de N spins $1/2$ en un campo magnético H cuya dirección define el eje de cuantización. Cada spin posee un momento magnético que puede tomar los valores $+\mu$ ó $-\mu$ con respecto a la dirección del campo externo. Si hay n_{\uparrow} spins con momento μ y n_{\downarrow} spins con momento $-\mu$, la magnetización M es

$$M = \mu(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (1)$$

y la energía E es

$$E = -MH - \lambda M^2, \quad (2)$$

donde el primer término es la energía magnética de Zeeman y el segundo término es una aproximación de *campo medio* para la energía de intercambio entre spins vecinos. El parámetro λ es positivo o cero para sistemas ferromagnéticos o paramagnéticos, respectivamente.

En términos de la magnetización reducida $m = M/M_0$, donde $M_0 = N\mu$, podemos escribir

$$n_{\uparrow} = N \frac{1+m}{2}, \quad n_{\downarrow} = N \frac{1-m}{2} \quad (3)$$

y

$$E = -HM_0 m - \lambda M_0^2 m^2 \quad (4)$$

El número posible de configuraciones $W(m)$ que corresponden a un dado valor de m está dado por el número de formas $C_N^{n_\uparrow}$ en que es posible escoger n_\uparrow spins entre un total de N , es decir

$$W(m) = C_N^{n_\uparrow} = \frac{n!}{n_\uparrow! n_\downarrow!} \quad (5)$$

La entropía $S(m)$ correspondiente, según la interpretación de Boltzmann, está dada por

$$S(m) = k_B \log[W(m)] \quad (6)$$

Usando la fórmula de Stirling para la aproximación de factoriales y despreciando términos del orden de $\log(n_\uparrow)$ obtenemos

$$S(m) = k_B N \left\{ \log(2) - \frac{1}{2} \left[(1-m) \log(1-m) + (1+m) \log(1+m) \right] \right\}. \quad (7)$$

Para hallar la magnetización como función de la temperatura usamos la relación termodinámica

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad (8)$$

la cual, usando (7) y (4), puede ser escrita en la forma

$$\frac{dS}{dm} \frac{dm}{dE} = \frac{1}{T} \quad \text{ó} \quad \frac{dS}{dm} - \frac{1}{T} \frac{dE}{dm} = 0 \quad (9)$$

dando como resultado la siguiente ecuación trascendente para $m(T)$:

$$k_B N \operatorname{arctanh}(m) - \frac{-HM_0 - \lambda M_0^2 m}{T} = 0 \quad (10)$$

que también podemos escribir en la forma

$$m = \tanh[h + T_c m] / T \tag{11}$$

donde $h = \mu H / T$ y $T_c = 2\lambda M_0^2 / (k_B N)$.

La Fig. 1 muestra $m(T)$ para $h = 0$ y h finito. En el límite de altas temperaturas obtenemos la fórmula de Curie-Weiss

$$m = \frac{h}{T - T_c} \tag{12}$$

T_c se denomina temperatura de Curie.

La fórmula (12), con λ negativo, describe también el comportamiento de antiferromagnetos en el límite de altas temperaturas $T \gg T_N = -T_c$; aquí T_N es llamada temperatura de Néel.

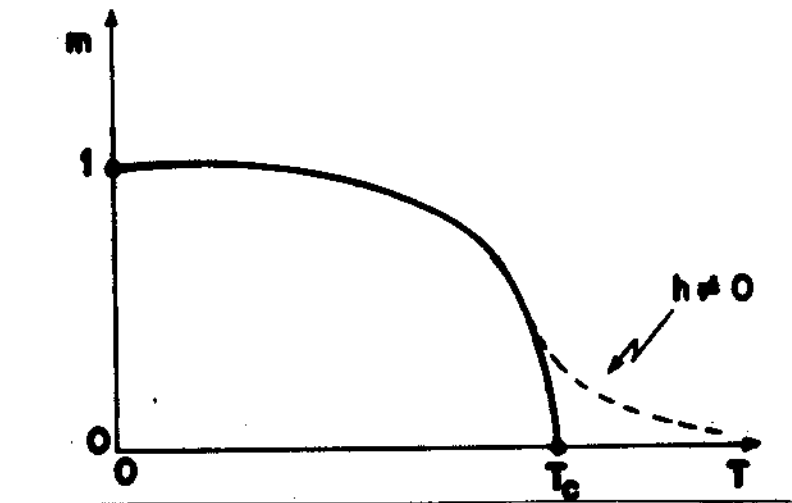


Fig. 1

APENDICE 3

MOVIMIENTO BROWNIANO

Consideremos una solución diluida de N partículas de masa M en un solvente que ocupa un volumen V . El sistema que vamos a considerar consiste de las N partículas y suponemos que la solución es suficientemente diluida como para que la interacción entre las mismas pueda despreciarse en el problema que nos ocupa. Estas partículas están sometidas a fuerzas provenientes de colisiones con las moléculas del solvente y con las paredes del recipiente.

El virial del sistema de N partículas es

$$\Omega = - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle \quad (1)$$

donde usamos la misma notación que en la sección 3.1. Las partículas que se encuentran en el seno del solvente están sometidas a fuerzas aleatorias tales que

$$\langle \vec{F}_i \rangle = 0 \quad (2)$$

y entonces

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = 0 \quad (\text{en el seno de la solución}) \quad (3)$$

puesto que \vec{r}_i y \vec{F}_i no están correlacionadas, es decir, las fuer-

zas a las que están sometidas las partículas en el seno del líquido son independientes de su posición. Entonces sólo las fuerzas de interacción entre las moléculas y las paredes del recipiente contribuyen al virial.

En este caso el valor medio temporal de la fuerza que actúa por unidad de área sobre las paredes del recipiente es igual a la presión osmótica (ver p.e. Fermi, Thermodynamics).

$$P = \frac{RT}{V} \frac{N}{N_A} \quad (4)$$

de la solución diluida. Aquí N_A es el número de Avogadro. Un cálculo idéntico al de la sección 3.1 conduce a

$$\Omega = \frac{3}{2} pV \quad (5)$$

y por el teorema del virial

$$\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (6)$$

Este resultado general indica que cualquier partícula suspendida o disuelta debe poseer un movimiento térmico tal que el valor medio temporal de su energía cinética es $\frac{3}{2} kT$. Para conocer con más detalle el movimiento de estas partículas escribimos su ecuación de movimiento

$$M \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i \quad (7)$$

donde

$$\vec{F}_i = \vec{f}_i(t) - C\dot{\vec{r}}_i. \quad (8)$$

$\vec{f}_i(t)$ es la fuerza fluctuante a la cual estaría sometida una partícula en reposo. Cuando la partícula está en movimiento con respecto al solvente se ve sometida a una fuerza adicional que fenomenológicamente se describe mediante una fuerza de fricción de la forma $-C\dot{\vec{r}}_i$. Esta fuerza aparece debido a que la frecuencia de colisiones con partículas de frente es mayor que la de aquéllas que inciden por detrás.

Usando $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i$ la ecuación (8) se puede escribir como

$$M\dot{\vec{v}}_i + C\vec{v}_i = \vec{f}_i(t) \quad (9)$$

cuya solución es

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(0)e^{-Ct/M} + \frac{1}{M} \int_0^t dt' e^{-\frac{C}{M}(t-t')} \vec{f}_i(t'). \quad (10)$$

Sin embargo, nosotros no estamos interesados en conocer el movimiento detallado de una partícula sino desplazamientos promedio. Así, en lo sucesivo nos ocuparemos solamente de correlaciones entre las variables dinámicas. Con el afán de simplificar la discusión que sigue, supondremos que

$$\overline{\vec{F}(t)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i(t) = 0 \quad (11)$$

y que

$$\overline{\vec{F}(t) \cdot \vec{F}(t')} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i(t) \cdot \vec{F}_i(t') = B\delta(t-t') \quad (12)$$

donde B es una constante. Por otro lado, por el principio de causalidad la velocidad en un tiempo t no puede depender de las fuerzas en tiempos t' posteriores, así que

$$\overline{\vec{F}(t') \cdot \vec{v}(t)} = 0 \quad \text{para } t' > t. \quad (13)$$

Multiplicando en la ecuación (10) por $\vec{v}_i(0)$ y usando (10) y (12) se obtiene la autocorrelación de la velocidad:

$$\overline{\vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0)} = \overline{\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(0)} e^{-Ct/M} = \frac{3kT}{M} e^{-Ct/M} \quad (14)$$

donde se usó el teorema ergódico para escribir $\overline{\vec{v}(0)^2} = \langle \vec{v}(0)^2 \rangle$.

Este resultado indica que existe un tiempo característico M/C tal que para tiempos mayores la autocorrelación de la velocidad es despreciable.

Elevando al cuadrado ambos términos de la ecuación (10) y tomando valor medio se obtiene la identidad

$$C = \frac{B}{6kT} \quad (15)$$

Esta relación indica que el coeficiente de la fuerza de fricción está determinado por la autocorrelación de las fuerzas fluctuantes, lo cual pone de manifiesto que ambas tienen el mismo origen.

Calcularemos ahora el desplazamiento cuadrático medio $\overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2}$. Integrando la ecuación (10) tenemos

$$\vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(0) = \vec{v}_1(0) \frac{1 - e^{-\frac{C}{M}t}}{C/M} + \frac{1}{M} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-\frac{C}{M}(t'-t'')} \vec{f}_1(t''). \quad (16)$$

Entonces

$$\overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2} = \frac{3kTM}{C^2} (1 - e^{-\frac{C}{M}t})^2 + \frac{1}{M^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \int_0^{t_3} dt_4 e^{-\frac{C}{M}(t_1-t_2)} e^{-\frac{C}{M}(t_3-t_4)} \overline{\vec{f}(t_2) \cdot \vec{f}(t_4)}. \quad (17)$$

Usando la ecuación (12) obtenemos

$$\overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2} = \frac{3kTM}{C^2} (1 - e^{-\frac{C}{M}t})^2 + \frac{B}{M^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 e^{-\frac{C}{M}(t_1-t_2)} e^{-\frac{C}{M}(t_3-t_2)} \quad (18)$$

de donde finalmente

$$\overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2} = \frac{3kTM}{C^2} (1 - e^{-\frac{C}{M}t})^2 + \frac{B}{C^2} \left[t + \frac{M}{2C} (1 - e^{-\frac{C}{M}t}) (e^{-\frac{C}{M}t} - 3) \right] \quad (19)$$

o bien

$$\overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2} = \frac{6kT}{C} t - \frac{6kTM}{C^2} (1 - e^{-\frac{C}{M} t}). \quad (20)$$

Para $t \gg \frac{M}{C}$ obtenemos

$$\overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2} = \frac{6kT}{C} t. \quad (21)$$

Como el medio es isotrópico, el desplazamiento cuadrático medio a lo largo de cualquier eje coordenado, por ejemplo el eje X, es

$$\overline{(x(t) - x(0))^2} = \frac{1}{3} \overline{(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2} = \frac{2kT}{C} t$$

y entonces la constante de difusión D para el problema unidimensional está relacionada con el coeficiente de fricción C mediante

$$D \equiv \frac{\overline{(x(t) - x(0))^2}}{2t} = \frac{kT}{C}. \quad (22)$$

Si la partícula de masa M tiene carga e su ecuación de movimiento en un campo eléctrico E a lo largo de la dirección x es

$$M\ddot{x}_i + C\dot{x}_i = f(t) + eE. \quad (23)$$

Para un campo eléctrico suficientemente grande de tal modo que se puedan despreciar las fuerzas fluctuantes, al cabo de cierto tiempo se alcanza un estado estacionario tal que

$$\dot{x}_1 = \frac{eE}{C}, \quad (24)$$

Entonces la corriente j por partícula es

$$j = \frac{e^2}{C} E \quad (25)$$

y la movilidad μ (por definición $\mu \equiv j/eE = \dot{x}/E$) es

$$\mu = \frac{e}{C}. \quad (26)$$

Así, usando la relación (22) obtenemos la relación de Einstein

$$\mu = \frac{eD}{kT} \quad (27)$$

APENDICE 4

DISTRIBUCIONES

Queremos hallar el número de formas $D(g_i, a_i)$ en las cuales es posible distribuir a_i objetos distinguibles en g_i celdas. El número de formas en las cuales se puede colocar un objeto en g_i celdas es g_i porque dicho objeto puede estar en cualquiera de ellas. Si tenemos un objeto adicional distinguible éste puede nuevamente colocarse de g_i formas diferentes independientemente de la casilla en la que ya se encuentre el primer objeto. Por lo tanto, en el caso de dos objetos el número total de formas posibles es g_i^2 . Este razonamiento puede generalizarse a a_i objetos de tal manera que

$$D(g_i, a_i) = g_i^{a_i} \quad (1)$$

Ahora deseamos hallar el número de formas $M(N, a_i)$ en que se pueden distribuir N objetos distinguibles en n celdas de tal forma que haya a_i objetos en la celda i , sin distinguir, sin embargo, entre permutaciones de objetos dentro de una misma celda. Entonces es inmediato que

$$M(N, a_i) = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_n!} \quad (2)$$

ya que $N!$ es el número total de permutaciones de todos los objetos y no reconocemos permutaciones dentro de una misma celda. La

fórmula (66) del texto se halla multiplicando estos dos resultados.

Queremos hallar el conjunto de a_i que hace máxima la expresión (66) sujeta a las condiciones (68) y (69). Es más cómodo hallar el máximo del logaritmo de la expresión (66), lo cual es equivalente puesto que el logaritmo es una función monótona. Empleando el método de los multiplicadores de Lagrange y la aproximación de Stirling para los factoriales, la expresión a maximizar es

$$A = N \ln N - N + \sum a_i \ln g_i - \sum (a_i \ln a_i - a_i) - \alpha \sum a_i - \beta \sum a_i \varepsilon_i \quad (3)$$

donde los a_i se pueden tratar como variables independientes y los coeficientes de Lagrange α y β determinarse a partir de las condiciones (68) y (69), respectivamente. Así, de la condición de máximo

$$\frac{\partial A}{\partial a_i} = 0 \quad (4)$$

obtenemos

$$\ln g_i - \ln a_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (5)$$

de donde

$$a_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad (6)$$

NOTAS.

1. En algunas exposiciones de la termodinámica (Fermi, Wilson) se emplea el primer principio en cierta forma para definir la cantidad de calor. Cuando el sistema está aislado

$$\Delta U + L = 0$$

pero cuando no está aislado, entonces en general $\Delta U + L \neq 0$ y llamamos Q (cantidad de calor) a esta cantidad:

$$\Delta U + L = Q$$

2. Es costumbre en termodinámica aclarar cada vez que se hace una derivada parcial cuáles son las otras variables que se mantienen constantes, por ejemplo escribimos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

¿Por qué? El motivo es el siguiente: Cuando en matemáticas tenemos una función de varias variables, por ejemplo $f(x,y)$, y se escribe $\frac{\partial f}{\partial x}$, se sobrentiende que y permanece constante. Si hacemos una transformación de variables, por ejemplo $y = y(x,t)$ en matemáticas se escribe

$$f[x, y(x;t)] = g(x,t)$$

donde g denota que la forma funcional es diferente de f . Y claro, no es lo mismo

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \text{ que } \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_t = \frac{\partial g}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{\partial y}{\partial x} .$$

En termodinámica la gente se resiste a cambiar de símbolo para denotar las funciones termodinámicas que dependen de diferentes variables. Por ejemplo escriben

$U(V,T)$ y también $U(S,V)$

usando la misma U y entonces al derivar es necesario indicar qué variables se mantienen constantes.

3. Principio de causalidad.- El estado de un sistema en el instante $t + \Delta t$ depende exclusivamente del estado del sistema en el instante t , independientemente del valor de éste (de t ; no interesa que sea las 11 de la mañana o las 4 de la tarde).

4. Aquí conviene aclarar lo siguiente. Como la transformación natural es irreversible no se puede definir la entropía a lo largo de la transformación natural ya que la entropía solo tiene sentido para estados de equilibrio. Lo único que se afirma es que la entropía del estado final (de equilibrio) es mayor que la del estado inicial (también de equilibrio). Como los estados inicial y final son ambos de equilibrio para ellos si se puede definir la entropía y para calcular la diferencia de entropías hay que imaginar alguna transformación reversible que lleve del mismo estado inicial al mismo estado final.

5. En general cuando una máquina realiza trabajo, parte del mismo se pierde por expansión a la presión atmosférica.

6. Cuando en mecánica clásica se dice que dos partículas idénticas son distinguibles ésto no se refiere a que exista una característica física que permita diferenciarlas. Se refiere a que si dos partículas se encuentran en posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 en un cierto instante y posteriormente se encuentran en posiciones \vec{r}'_1 y \vec{r}'_2 es posible decir si la partícula que ahora está en \vec{r}'_1 antes estaba en \vec{r}_1 o \vec{r}_2 siguiendo su trayectoria clásica. En mecánica cuántica todas las partículas idénticas son indistinguibles porque no es posible definir trayectorias clásicas.

BIBLIOGRAFIA

- E. Fermi, Thermodynamics, Dover Publications, N.Y. 1956.
- J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Dover Publications, N.Y. 1960.
- A. I. Khinchin, Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover Publications, N.Y. 1949.
- G. E. Uhlenbeck and G.W. Ford, Lectures in Statistical Mechanics, American Mathematical Society, Providence, Rhode Island 1963.
- Sadi Carnot, Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas aptas para desarrollar esa potencia, Secretaría de Enseñanza Técnica y Superior, Instituto Politécnico Nacional, México, 1963.
- R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge University Press 1936.
- R. C. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford 1938.
- J. F. Lee, F. W. Sears and D. L. Turcotte, Statistical Thermodynamics, Adison Wesley 1963.
- A. H. Wilson, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge University Press, 1960.
- R. Becker, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, New York, 1966.
- J. Jeans, The Dynamical Theory of Gases, Dover, 1954.
- A. Sommerfeld, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Lectures on Theoretical Physics, Vol. V, Academic Press, 1956.
- L.H. Hoddeson and G. Baym, Proc. R. Soc. Lond. A 371, 8 (1980).