

Física Teórica
Landau \ Lifshitz

FÍSICA ESTADÍSTICA

Volumen 5

EDITORIAL REVERTÉ

L. D. LANDAU E. M. LIFSHITZ

Academia de Ciencias, U.R.S.S.

FÍSICA ESTADÍSTICA

Volumen 5

del

CURSO DE FÍSICA TEÓRICA



**EDITORIAL
REVERTÉ**

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Edición original en lengua rusa publicada por

МЕЖДУНАРОДНАЯ КНИГА, Moscú

Copyright © **МЕЖДУНАРОДНАЯ КНИГА**

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1986

ISBN 978-84-291-4086-6 Tomo 5

ISBN: 978-84-291-4080-4 Obra completa

Edición en e-book:

© Editorial Reverté, S. A., 2021

ISBN 978-84-291-9056-4

Versión española por

Prof. Dr. Ramón Ortiz Fornaguera

Jefe de la División de Física de la

Junta de Energía Nuclear - Madrid

Propiedad de

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15. Local B

08029 Barcelona. ESPAÑA

Tel: (34) 93 419 33 36

e-mail: reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (Art. 270 y siguientes del Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (CEDRO) vela por el respeto a los citados derechos.

DEL PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN

Como en los demás tomos de este curso, aspiramos a ofrecer, de una parte, una exposición clara en lo posible de los principios generales y, por otra parte, una exposición lo más completa que se pueda de sus numerosas aplicaciones. Sin embargo, en el presente libro no se han incluido aquellas aplicaciones de la estadística ligadas con las propiedades magnéticas y eléctricas macroscópicas de la materia; estas cuestiones, como también las relativas a la cinética, nos proponemos estudiarlas en otro volumen.

Al exponer los fundamentos de la estadística clásica se estudia ya desde el principio la distribución estadística para porciones pequeñas de los sistemas (subsistemas), y no para sistemas cerrados considerados como un todo. Este método corresponde precisamente a los problemas y a los fines fundamentales de la física estadística y permite soslayar por completo la cuestión que plantea la hipótesis ergódica u otras análogas, en realidad no esenciales para dichos fines.

Muchas cuestiones importantes de la estadística no han sido aclaradas por completo todavía y el resolverlas choca con serias dificultades. Entre ellas figuran tanto ciertos problemas generales (por ejemplo, la fundamentación física de la ley de crecimiento de la entropía), como también diferentes cuestiones concretas —en la teoría de los cambios de fase de segunda especie, en la del punto crítico, en la teoría de los espectros energéticos de los cuerpos macroscópicos, etc.—. En tales casos nos hemos esforzado en formular tan claramente como ha sido posible en qué consisten precisamente los puntos oscuros, si bien a menudo tampoco es claro ni tan sólo el propio planteo del problema.

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Para la presente edición, el libro ha sido considerablemente ampliado y se ha modificado la exposición de toda una serie de puntos. En particular, se han completado los capítulos dedicados a los cuerpos condensados y a los gases reales, a los cambios de fase de segunda especie y a las fluctuaciones (a este último capítulo, en particular, se ha incorporado la teoría de las fluctuaciones no-termodinámicas, que ha aparecido después de 1950 y que antes se exponía en otro volumen, en la «Electrodinámica de los medios continuos»).

Como es sabido, estos últimos años se han caracterizado en la Física estadística por grandes progresos vinculados con el éxito que ha acompañado a la aplicación al problema de varios cuerpos de métodos tomados de la teoría cuántica de los campos. En particular, ha sido posible resolver muchas cuestiones que planteaban los espectros energéticos de los cuerpos macroscópicos y que no resultaban claras hace diez años.

Sin embargo, no ha sido posible exponer dichos métodos en esta edición del libro y, en este sentido, las modificaciones llevadas a cabo deben considerarse insuficientes. El hecho es de que siempre nos hemos esforzado en construir el curso de física teórica como una disciplina única, enlazando unas con otras las exposiciones de sus diferentes ramas en los varios tomos. Pero, al mismo tiempo, y de acuerdo con el plan general del presente curso, este volumen debería seguir al dedicado a la teoría cuántica de los campos, y la exposición de los correspondientes métodos en este libro debería haberse basado en su desarrollo en el volumen precedente. Dado que la redacción de este último no ha terminado todavía, ha resultado imposible incluir tales métodos en la presente edición. Ahora bien, la edición anterior hace ya tiempo que se agotó y, según parece, entre los lectores se siente la necesidad de contar con este libro. En consecuencia, se decidió editar de nuevo el libro sin esperar más en su forma actual, dejando para el futuro, después de publicado el volumen IV, el seguir rehaciéndolo.

A pesar de la escrupulosa selección del material, el volumen de cada tomo del curso ha ido creciendo de manera natural debido al desarrollo continuo de la ciencia. Por ello, será posiblemente útil indicar qué parte del mismo podría omitirse, en opinión de los autores, al estudiar este libro limitando su volumen al «mínimo teórico». Se podría así prescindir de los párrafos 22, 30, 50, 73, 76, 77, 84, 85, 97, 101, 102, 124, 127, 136, 139-141, 143-151.

Una parte considerable de lo añadido fue escrita hace ya algunos años por ambos autores. Desgraciadamente, la enfermedad que siguió al trágico accidente

de automóvil no ha dado la posibilidad a L. D. Landau de participar en la preparación final de esta edición.

Quisiera expresar aquí mi reconocimiento a mis amigos A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kii, I. E. Dzialoshinskii, I. M. Jalatnikov, y en particular a I. M. Lifshitz y L. P. Pitaevskii por la discusión de diferentes cuestiones. Agradezco también a N. V. Vdovichenko la ayuda que prestó en la redacción del § 141.

Junio de 1964.

E. M. LIFSHITZ

NOTA

El 22 de enero de 1968, Lev Davydovich Landau cumplía 60 años. Unos pocos meses después, el mes de abril, fallecía en Moscú. Su actividad en el campo de la física teórica le llevó a tratar los más variados temas en las áreas más diversas de la misma, aparte la labor que desarrolló junto con E. M. Lifshitz en el campo de la literatura científica y que cristalizó en el mundialmente conocido «Curso de Física teórica». Un cierto número de los temas que trató se abordan precisamente en este volumen V, el dedicado a la Física estadística, si bien otros muchos se estudian en algunos de los restantes volúmenes del mismo curso, por ejemplo, el diamagnetismo de los metales (el llamado *diamagnetismo de Landau*), la teoría de Landau-Lifshitz del ferromagnetismo, los estados intermedios de los superconductores, etc.

Entre los temas que figuran, más o menos desarrollados, en el presente volumen hay que mencionar en lugar primero su teoría macroscópica de los líquidos formados por bosones — por ejemplo, el He^4 a muy baja temperatura, con sus dos fases líquidas (§§ 66, 67) — y de los constituidos por fermiones — por ejemplo, el He^3 a temperaturas muy bajas, sin transición λ ninguna (§ 68) — que condujo al establecimiento de la nueva hidrodinámica cuántica. Su memoria sobre teorías del comportamiento de la materia condensada, en particular del helio líquido, le valió el premio Nobel de Física, en 1962. Aunque la primera teoría de Landau acerca de los cambios de fase de segunda especie (Cap. XIV) ha resultado insuficiente para explicar todos los pormenores de este complicado fenómeno, los conceptos fundamentales de la misma siguen en la base de los trabajos actuales en este campo. Por otra parte, señalaremos también que, hoy, se cuenta con indicios de la posible existencia de *estrellas de Landau*, constituidas por neutrones (Cap. XI) y cuya posibilidad puso él de manifiesto hace ya treinta años.

También es notable su contribución a los estudios del equilibrio estadístico entre un gas de nucleones y un núcleo atómico, a la dispersión nucleón-nucleón, a la formación de múltiples partículas en las colisiones de nucleones de alta energía y a la electrodinámica cuántica (teoría de Landau-Pomeranchuk). La actividad científica de Landau quedó cortada por el accidente automovilístico que se menciona en el prólogo de E. M. Lifshitz a la segunda edición rusa de esta obra, accidente que sufrió el 7 de enero de 1962 yendo de Moscú al Instituto Conjunto de Investigaciones Nucleares en Dubna. Ello fue, sin duda, una pérdida grande para la física teórica contemporánea.

R. ORTIZ FORNAGUERA

NOTACIÓN

$\wedge$ sobre una letra denota un operador

Espacio de las fases

p, q = impulsos y coordenadas generalizados

$dpdq = dp_1 dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s$ es un elemento de volumen del espacio de las fases (s = número de grados de libertad)

$d\Gamma = dpdq (2\pi\hbar)^s$

$\int' \dots d\Gamma$ = integral extendida a todos los estados físicamente distintos

Magnitudes termodinámicas

Temperatura T

Volumen V

Presión P

Energía E

Entropía S

Entalpía $W = E + PV$

Energía libre $F = E - TS$

Potencial termodinámico $\Phi = E - TS + PV$

Potencial termodinámico $\Omega = -PV$

Capacidades caloríficas C_p, C_v (capacidades caloríficas moleculares c_p, c_v)

Número de partículas N

Potencial químico μ

Coefficiente de tensión superficial α

Área de una superficie de separación s

En todas las fórmulas la temperatura se expresa en unidades energéticas (para el paso a grados, véanse las páginas 39, 142).

ÍNDICE DE MATERIAS

CAPÍTULO 1. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA	1
1 Distribución estadística	1
2 Independencia estadística	6
3 Teorema de Liouville	10
4 El papel de la energía	12
5 La matriz estadística	16
6 Distribución estadística en la estadística cuántica	22
7 Entropía	25
8 La ley de crecimiento de la entropía	32
 CAPÍTULO 2. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS	 37
9 Temperatura	37
10 Movimiento macroscópico	40
11 El proceso adiabático	42
12 La presión	46
13 Trabajo y cantidad de calor	49
14 La entalpía	52
15 Energía libre y potencial termodinámico	53
16 Relaciones entre las derivadas de las magnitudes termodinámicas	56
17 Escala termodinámica de temperaturas	61
18 Proceso Joule-Thomson	63
19 Trabajo máximo	65
20 Trabajo máximo realizado por un cuerpo que se encuentra en un medio exterior	67
21 Desigualdades termodinámicas	71
22 Principio de Le Chatelier	74
23 Teorema de Nernst	78
24 Dependencia de las magnitudes termodinámicas con relación al número de partículas	80
25 Equilibrio de un cuerpo en un campo exterior	84
26 Cuerpo en rotación	85
27 Relaciones termodinámicas en el dominio relativista	88
 CAPÍTULO 3. LA DISTRIBUCIÓN DE GIBBS	 91
28 La distribución de Gibbs	91
29 Distribución de Maxwell	94

Índice de materias

30	Distribución de probabilidades para un oscilador	100
31	La energía libre en la distribución de Gibbs	104
32	Teoría termodinámica de perturbaciones	108
33	Desarrollo en potencias de $\hbar$	112
34	La distribución de Gibbs para cuerpos en rotación	118
35	La distribución de Gibbs cuando varía el número de partículas	120
36	Deducción de las relaciones termodinámicas a partir de la distribución de Gibbs	123
CAPÍTULO 4. EL GAS PERFECTO		126
37	La distribución de Boltzmann	126
38	La distribución del Boltzmann en la estadística clásica	128
39	Colisiones de las moléculas	131
40	El gas perfecto no en equilibrio	133
41	Energía libre de un gas perfecto de Boltzmann	137
42	La ecuación de estado de un gas perfecto	138
43	Gas perfecto con capacidad calorífica constante	142
44	Ley de equipartición	148
45	Gas perfecto monoatómico	151
46	Gas monoatómico. Influencia del momento cinético electrónico	154
47	Gases diatómicos con moléculas de átomos distintos. Rotación de las moléculas	157
48	Gas diatómico con moléculas de átomos idénticos. Rotación de las moléculas	161
49	Gas diatómico. Vibraciones de los átomos	164
50	Gas diatómico. Influencia del momento cinético electrónico	168
51	Gas poliatómico	170
CAPÍTULO 5. LAS DISTRIBUCIONES DE FERMI Y DE BOSE		174
52	La distribución de Fermi	174
53	La distribución de Bose	175
54	Gases de Fermi y de Bose no en equilibrio	177
55	Gases de Fermi y de Bose de partículas elementales	179
56	El gas electrónico degenerado	183
57	Capacidad calorífica de un gas electrónico degenerado	186
58	Gas electrónico degenerado relativista	190
59	Gas de Bose degenerado	193
60	La radiación negra	197
CAPÍTULO 6. CUERPOS CONDENSADOS		206
61	Los sólidos. Bajas temperaturas	206
62	Los sólidos. Altas temperaturas	211

Índice de materias

63	Fórmula de interpolación de Debye	214
64	Dilatación térmica de los sólidos	218
65	Fonones	221
66	El líquido cuántico. Espectro de tipo Bose	227
67	Superfluidez	232
68	El líquido cuántico. Espectro de tipo Fermi	238
69	El espectro electrónico de los metales	245
70	Espectro electrónico de los dieléctricos sólidos	253
71	Temperaturas negativas	255
CAPÍTULO 7. GASES REALES		259
72	Desviaciones de los gases respecto del carácter perfecto	259
73	Desarrollo en potencias de la densidad	265
74	Fórmula de Van der Waals	267
75	Gas totalmente ionizado	272
76	Método de las funciones de correlación	275
77	El cálculo del coeficiente del virial en mecánica cuántica	278
78	Gas de Bose «casi perfecto» degenerado	282
79	Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con repulsión entre las partículas..	291
80	Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con atracción entre partículas..	298
CAPÍTULO 8. FASES EN EQUILIBRIO		311
81	Condiciones de equilibrio de las fases	311
82	Fórmula de Clapeyron-Clausius	316
83	El punto crítico	318
84	Propiedades de la materia cerca del punto crítico	321
85	Ley de los estados correspondientes	326
CAPÍTULO 9. DISOLUCIONES		329
86	Sistemas con diferentes partículas	329
87	Regla de las fases	330
88	Disoluciones diluidas	332
89	Presión osmótica	334
90	Contacto de fases del disolvente	335
91	Equilibrio respecto de la sustancia disuelta	339
92	Desprendimiento de calor y variación de volumen en la disolución	341
93	Influencia mutua de los solutos	344
94	Disoluciones de electrolitos fuertes	346
95	Mezcla de gases perfectos	349
96	Mezcla de isótopos	351
97	Tensión de vapor sobre una disolución concentrada	354
98	Desigualdades termodinámicas en las disoluciones	357

Índice de materias

99	Curvas de equilibrio	361
100	Ejemplos de diagramas de estado	368
101	Intersección de las curvas especiales de una superficie de equilibrio	373
102	Gas y líquido	374
CAPÍTULO 10. REACCIONES QUÍMICAS		378
103	Condición de equilibrio químico	378
104	Ley de acción de las masas	380
105	Calor de reacción	383
106	Equilibrio de ionización	387
107	Equilibrio respecto de la formación de pares	389
CAPÍTULO 11. PROPIEDADES DE LA MATERIA A MUY GRANDES DENSIDADES		392
108	Ecuación de estado de la materia a grandes densidades	392
109	Equilibrio de los cuerpos de gran masa	396
110	Energía de un cuerpo gravitante	404
111	Equilibrio de una esfera «neutrónica»	407
CAPÍTULO 12. FLUCTUACIONES		412
112	Distribución de Gauss	412
113	Distribución de Gauss para varias magnitudes	415
114	Fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales	420
115	Fluctuaciones en un gas perfecto	428
116	Fórmula de Poisson	431
117	Fluctuaciones en las disoluciones	434
118	Correlación de las fluctuaciones	436
119	Fluctuaciones en el punto crítico	439
120	Correlación de las fluctuaciones en un gas perfecto	443
121	Correlación de las fluctuaciones en el tiempo	450
122	Simetría de los coeficientes cinéticos	456
123	La función disipativa	462
124	Correlación temporal de las fluctuaciones de varias magnitudes	466
125	Susceptibilidad generalizada	471
126	Fluctuaciones no termodinámicas de una magnitud	480
127	Fluctuaciones no termodinámicas de varias magnitudes	486
CAPÍTULO 13. LA SIMETRÍA DE LOS CRISTALES		494
128	Simetría de la configuración de las partículas en un cuerpo	494
129	Simetría en la orientación de las moléculas	498
130	Elementos de simetría de una red cristalina	499
131	Red de Bravais	500
132	Sistemas cristalinos	502
133	Clases cristalográficas	506

Índice de materias

134	Grupos espaciales	509
135	Red recíproca	510
136	Representaciones irreducibles de los grupos espaciales	514
CAPÍTULO 14. CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDA ESPECIE		520
137	Cambios de fase de segunda especie	520
138	Discontinuidad de la capacidad calorífica	525
139	Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie	531
140	Puntos aislados y críticos de transición continua	544
141	Cambio de fase de segunda especie en una red bidimensional	546
CAPÍTULO 15. SUPERFICIES		556
142	Tensión superficial	556
143	Tensión superficial de los cristales	561
144	Presión superficial	564
145	Tensión superficial de las disoluciones	566
146	Tensión superficial de las disoluciones de electrolitos fuertes	568
147	Adsorción	570
148	Humectación	573
149	Ángulo de contacto	576
150	Formación de núcleos en los cambios de fase	578
151	Fluctuaciones de la curvatura de las moléculas largas	583
152	Imposibilidad de la existencia de fases en sistemas unidimensionales	588
ÍNDICE		591

CAPÍTULO 1

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA

§ 1. Distribución estadística

El objeto de la física estadística o, como se suele decir para abreviar, simplemente de la estadística es el estudio de un tipo particular de leyes al que se ajusta el comportamiento y las propiedades de los cuerpos macroscópicos, es decir, de los cuerpos constituidos por una enorme cantidad de partículas individuales — de átomos y de moléculas. El carácter general de estas leyes es en buena medida independiente de cual sea la mecánica mediante la que se describe el movimiento de las partículas individuales del cuerpo, trátase de la mecánica cuántica o de la clásica. Sin embargo, su fundamentación exige razonamientos distintos en uno y otro caso; para comodidad de exposición, todas nuestras consideraciones se referirán, al principio, al caso en que se supone válida la mecánica clásica.

Escribiendo las ecuaciones del movimiento de un sistema mecánico en número igual al número de grados de libertad e integrándolas, podemos obtener, en principio, informaciones completas acerca del movimiento del sistema. Sin embargo, si se trata de un sistema que, aun obedeciendo a las leyes de la mecánica clásica, posee un número enorme de grados de libertad, en la aplicación práctica de los métodos de la mecánica nos enfrentamos con la necesidad de establecer y resolver un número igual de ecuaciones diferenciales, lo que es, en general, prácticamente irrealizable. Hay que subrayar que incluso si fuese posible integrar en forma general estas ecuaciones, sería absolutamente imposible substituir en la solución general las condiciones iniciales para las velocidades y las coordenadas de las partículas, aunque sólo fuera por el tiempo y la cantidad de papel que para ello serían necesarios.

A primera vista se podría concluir de aquí que al aumentar el número de partículas deben crecer de manera inimaginable la complejidad y el embrollamiento de las propiedades de un sistema mecánico, y que en el comportamiento de un cuerpo macroscópico no podemos descubrir ni tan sólo trazas de regularidad. Sin embargo, esto no es así y veremos en lo que sigue que al aumentar el número de partículas se manifiestan nuevas leyes de un carácter peculiar.

Estas leyes — las llamadas *leyes estadísticas* —, que vienen precisamente determinadas por el hecho de que el número de partículas que componen el cuerpo es grande, en modo alguno se pueden reducir a leyes puramente mecánicas. Su carácter específico se manifiesta en que pierden todo contenido al pasar a sistemas mecánicos con un número pequeño de grados de libertad. De esta manera, aunque el movimiento de los sistemas con un gran número de grados de libertad obedece a las mismas leyes mecánicas que el movimiento de un sistema constituido por un pequeño número de partículas, el hecho de que el número de grados de libertad sea grande conduce a leyes cualitativamente nuevas.

El valor de la física estadística entre las otras partes de la física teórica procede de que en la naturaleza nos encontramos constantemente con cuerpos macroscópicos, cuyo comportamiento, por las razones expuestas, no se puede describir de manera completa por métodos puramente mecánicos y que obedecen a las leyes estadísticas.

Pasando a la formulación del problema fundamental de la estadística clásica, ante todo hay que introducir el concepto de *espacio de las fases*, del que deberemos valernos constantemente en lo que sigue.

Sea s el número de grados de libertad del sistema mecánico macroscópico considerado. Con otras palabras, la posición de los puntos de este sistema en el espacio se caracteriza por s coordenadas que designaremos por las letras q_i , donde el índice i toma los valores 1, 2, ..., s . El estado de este sistema en un momento dado vendrá entonces determinado por los valores, en este instante, de las s coordenadas q_i y de las s velocidades correspondientes $\dot{q}_i$. En estadística se suele utilizar como característica del sistema sus coordenadas y los impulsos p_i , y no las velocidades, ya que el hacerlo tiene un gran número de ventajas muy importantes. Los diferentes estados del sistema se pueden representar matemáticamente por puntos en el llamado espacio de las fases (que es, claro está, un concepto puramente matemático); sobre los ejes de coordenadas de este espacio se toman los valores de las coordenadas y de los impulsos del sistema dado. Cada sistema posee, en estas condiciones, su propio espacio de las fases, espacio cuyo número de dimensiones es igual al doble del número de grados de libertad. Todo punto del espacio de las fases, en tanto corresponde a determinados valores de las coordenadas del sistema q_i y de sus impulsos p_i , representa un determinado estado de este sistema. En el transcurso del tiempo el estado del sistema cambia y, por consiguiente, el punto del espacio de las fases que representa dicho estado (en lo que sigue hablaremos simplemente de *punto fase del sistema*) describirá en él una cierta línea llamada *trayectoria fase*.

Consideremos ahora un cuerpo macroscópico cualquiera o un sistema de cuerpos. Supongamos que el sistema está aislado, es decir, que no se encuentra en interacción con ningún otro cuerpo. Separemos mentalmente de este sistema una parte que es muy pequeña comparada con todo el sistema, pero que a la vez se puede considerar macroscópica; es claro que para un número suficientemente grande de partículas en todo el sistema, el número de partículas en una parte pequeña del mismo puede todavía ser muy grande. Estas partes, relativamente pequeñas, pero, con todo, ma-

croscópicas, las llamaremos *subsistemas*. Un subsistema es a su vez un sistema mecánico, pero no ya aislado, sino que, por el contrario, experimenta toda clase de influencias por parte de las restantes componentes del sistema. Gracias al enorme número de grados de libertad de estas otras partes, dichas interacciones tendrán un carácter muy complejo y confuso. Por ello, también el estado del subsistema considerado variará con el tiempo de manera complicada e intrincada.

La solución exacta del problema que plantea el comportamiento del subsistema es sólo posible mediante la resolución del problema mecánico relativo a todo el sistema aislado, es decir, mediante el establecimiento y resolución de todas las ecuaciones diferenciales del movimiento para condiciones iniciales dadas; lo que, conforme se hizo ya notar, constituye una tarea irrealizable. Pero, por fortuna, precisamente esta marcha extraordinariamente complicada de la variación del estado del subsistema, que hace inaplicables los métodos de la mecánica, ofrece la posibilidad de abordar la solución del problema por otro lado.

Fundamental para este método es el hecho de que, en virtud de la extrema complejidad y confusión de las acciones exteriores debidas a las restantes componentes del sistema, al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente grande el subsistema que hemos separado pasa un número de veces suficientemente grande por todos sus estados posibles. Esta circunstancia se formula de una manera más exacta como sigue. Representemos por $\Delta p \Delta q$ una pequeña porción de « volumen » del espacio de las fases del subsistema correspondiente a valores de sus coordenadas q_i e impulsos p_i que se encuentran en pequeños intervalos Δq_i y Δp_i . Es posible afirmar que durante un intervalo suficientemente grande de tiempo, T , la extraordinariamente enrevesada trayectoria en fase pasa muchas veces por cualquiera de dichas porciones del espacio de las fases. Sea Δt la parte del intervalo total de tiempo T durante la que el subsistema « se encontraba » en una porción dada del espacio de las fases $\Delta p \Delta q$ *. Cuando el intervalo total de tiempo T tiende a infinito, la razón $\Delta t/T$ tenderá a un cierto límite

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}. \quad (1.1)$$

Esta magnitud se puede considerar, evidentemente, como la probabilidad de que al observar el subsistema en un instante arbitrario lo encontremos en la porción dada $\Delta p \Delta q$ del espacio de las fases.

Pasando a un elemento infinitesimal de dicho espacio **

$$dq dp = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s, \quad (1.2)$$

podemos introducir la probabilidad dw de los estados que se representan por puntos

* Para abreviar, diremos de ordinario, como se suele hacer, que el sistema « se encuentra en la porción $\Delta p \Delta q$ del espacio de las fases », entendiéndolo por ello que el sistema se encuentra en estados que se representan por puntos del espacio de las fases pertenecientes a dicha porción.

** En lo que sigue convendremos en designar mediante dp y dq el producto de las diferenciales de los impulsos y de las coordenadas del sistema, respectivamente.

en este elemento, es decir, la probabilidad de que las coordenadas q_i y los impulsos p_i tomen valores que pertenecen a los intervalos infinitesimales dados entre q_i , p_i y $q_i + dq_i$, $p_i + dp_i$. Esta probabilidad dw se puede escribir en la forma

$$dw = \varrho(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n) dp_1 dq_1 \dots dp_n dq_n \quad (1.3)$$

donde $\varrho(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n)$ es una función de todas las coordenadas e impulsos (de ordinario, escribiremos abreviadamente $\varrho(p, q)$ o incluso simplemente ϱ). La función ϱ , que representa el papel de « densidad » de distribución de la probabilidad en el espacio de las fases, se llama *función de distribución estadística* (o, simplemente, función distribución) del cuerpo dado. La función distribución debe, evidentemente, satisfacer la llamada *condición de normalización*

$$\int \varrho dp dq = 1 \quad (1.4)$$

(la integral se extiende a todo el espacio de las fases), que expresa simplemente el hecho de que la suma de las probabilidades de todos los estados posibles debe ser igual a la unidad.

Una circunstancia extraordinariamente importante para la física estadística es la siguiente. La distribución estadística del subsistema dado no depende del estado inicial de cualquier otra pequeña porción del propio sistema, ya que la influencia de dicho estado inicial se verá, en el curso de un tiempo suficientemente largo, completamente anulada por la influencia de otras partes del sistema considerablemente mayores. Tampoco depende del estado inicial de la pequeña parte que hemos separado, ya que ésta, en el transcurso del tiempo, pasa por todos los estados posibles y cada uno de ellos se puede elegir como estado inicial. Por consiguiente, la distribución estadística correspondiente a pequeñas partes de un sistema se puede encontrar sin resolver el problema de mecánica para el mismo teniendo en cuenta las condiciones iniciales.

Determinar la distribución estadística para un subsistema cualquiera es precisamente el problema fundamental de la estadística. Cuando se habla de « pequeñas porciones » de un sistema aislado, hay que tener en cuenta que los cuerpos macroscópicos que hemos de estudiar son, con frecuencia, ya de suyo « pequeñas partes » de un gran sistema aislado constituido por dichos cuerpos junto con un medio exterior en el que se encuentran sumergidos.

Si se ha resuelto el problema indicado y se conoce la distribución estadística del subsistema dado, podemos calcular las probabilidades de los diferentes valores de cualesquiera magnitudes físicas que dependan del estado de este subsistema (es decir, de los valores de sus coordenadas q e impulsos p). Podemos también calcular el valor medio de una cualquiera de estas magnitudes $f(p, q)$, valor medio que se obtiene multiplicando sus valores posibles por las correspondientes probabilidades e integrando con relación a todos los estados. Representando el promedio por un trazo sobre el correspondiente símbolo, podemos escribir la fórmula.

$$\bar{f} = \int f(p, q) \varrho(p, q) dp dq, \quad (1.5)$$

de acuerdo con la cual se calculan los valores medios de las diferentes magnitudes mediante la función de distribución estadística.

El promedio obtenido a partir de la función distribución (o, como suele decirse, el promedio estadístico) nos libra de la necesidad de seguir el cambio del valor real de la magnitud física $f(p, q)$ con el tiempo a fin de determinar su valor medio. Es evidente también que, en virtud de la propia definición del concepto de probabilidad de acuerdo con la fórmula (1.1), el promedio estadístico es del todo equivalente al promedio con relación al tiempo. Este último significaría que, teniendo en cuenta la marcha de la variación de la magnitud con el tiempo, habría que construir la función $f = f(t)$, hecho lo cual el valor medio buscado se determinaría mediante la igualdad

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (1.6)$$

De lo expuesto resulta claramente que las conclusiones y las predicciones acerca del comportamiento de los cuerpos macroscópicos que permite hacer la estadística poseen carácter probabilístico. En esto precisamente se distingue la estadística de la mecánica (clásica), cuyos resultados tienen un carácter totalmente unívoco. Sin embargo, hay que subrayar que el carácter probabilístico de los resultados de la estadística clásica no se debe en modo alguno a la propia naturaleza de los objetos que considera, sino que está ligado con el hecho de que estos resultados se obtienen basándose en un número de datos considerablemente menor de los que serían necesarios para una descripción mecánica completa (no se exige conocer los valores iniciales de todas las coordenadas e impulsos).

En la práctica, sin embargo, cuando se aplica la estadística a los cuerpos macroscópicos, su carácter probabilístico no se manifiesta, de ordinario, en modo alguno. Ello resulta de que si se observa un cuerpo macroscópico cualquiera (que se encuentra en condiciones exteriores estacionarias, es decir, no dependientes del tiempo) durante un intervalo suficientemente grande de tiempo, todas las magnitudes físicas que lo caracterizan * son prácticamente constantes (iguales a sus valores medios) y sólo muy rara vez, relativamente, experimentan desviaciones apreciables **. Esta circunstancia fundamental para la estadística se sigue de consideraciones mucho más generales (expuestas en el párrafo siguiente) y es tanto más correcta cuanto

* Se trata, claro está, de magnitudes *macroscópicas*, que caracterizan al cuerpo como un todo o a sus diferentes partes también macroscópicas, pero no a las partículas individuales.

** He aquí un ejemplo que muestra intuitivamente con qué enorme precisión se cumple esta regla. Si se separa una parte cualquiera de gas que contenga, digamos, 1/100 moléculas-gramo, resulta que la desviación relativa media experimentada por la energía de esta cantidad de materia respecto de su valor medio es sólo $\sim 10^{-11}$. La probabilidad, en cambio, de encontrar (en una sola observación) una desviación, relativa del orden de, por ejemplo, 10^{-6} se refleja en el número fantásticamente pequeño $\sim 10^{-3 \cdot 10^6}$.

más complicado y mayor es el cuerpo de que se trata. En términos de la distribución estadística podemos decir que si mediante la función $\varrho(p, q)$ se construye la función de distribución de probabilidades de los diferentes valores de la magnitud $f(p, q)$, esta función presentará un máximo extraordinariamente pronunciado para $f = \bar{f}$, siendo tan sólo apreciablemente distinta de cero en la inmediata vecindad del punto correspondiente a dicho máximo.

De esta manera, al hacer posible el cálculo de los valores medios de las magnitudes que caracterizan a los cuerpos macroscópicos, la física estadística permite hacer predicciones que son correctas con muy gran precisión para la mayor parte de un intervalo cualquiera de tiempo, suficientemente grande como para que desaparezca completamente la influencia del estado inicial del cuerpo. En este sentido, las predicciones de la estadística adquieren un carácter prácticamente determinista, no probabilístico. (Teniendo todo esto en cuenta, al utilizar en lo que sigue los valores medios de las magnitudes macroscópicas casi nunca escribiremos el trazo sobre el símbolo correspondiente.)

Si el sistema macroscópico aislado se encuentra en un estado tal que para cualquiera de sus partes, que sea de por sí un cuerpo macroscópico, las magnitudes físicas « macroscópicas » son iguales a sus valores medios con una gran precisión relativa, se dice que el sistema se encuentra en un estado de *equilibrio estadístico* (se habla también de *equilibrio termodinámico* o *calórico*). De lo que precede se sigue que si un sistema aislado macroscópico se observa durante un intervalo suficientemente grande de tiempo, se encontrará que dicho sistema se pasa la mayor parte de este tiempo en un estado de equilibrio estadístico. Si en un cierto momento inicial el sistema macroscópico aislado no se encontraba en un estado de equilibrio estadístico (por ejemplo, si se le apartó artificialmente de dicho estado mediante acciones exteriores, después de lo cual se le abandona de nuevo a sí mismo, es decir, pasa de nuevo a ser un sistema aislado), en último término volverá necesariamente a un estado de equilibrio. El intervalo de tiempo al cabo del cual debe necesariamente haberse producido la transición al equilibrio estadístico se llama *tiempo de relajación*. Cuando, en lo que precede, hemos hablado de intervalos de tiempo « suficientemente grandes », pensábamos en el fondo en intervalos que son grandes comparados con el tiempo de relajación.

La teoría de los procesos ligados a la transición a un estado de equilibrio se llama *cinética*; no se la considera como una teoría estadística en sentido estricto, ya que ésta se limita a los sistemas que se encuentran en equilibrio estadístico (en el presente libro nos ocuparemos solamente de esta última *).

§ 2. Independencia estadística

Los subsistemas de que se trató en el § 1 no son de por sí sistemas aislados.

* Sólo los §§ 122-123 se dedicarán a cuestiones cinéticas.

Por el contrario, experimentan una acción ininterrumpida por parte de las otras componentes del sistema total. Pero gracias a que estas partes, pequeñas en comparación con todo el sistema, son a su vez cuerpos también macroscópicos, podemos considerar de todas maneras que durante intervalos de tiempo no demasiado grandes se comportan aproximadamente como sistemas aislados. En efecto, en la interacción del subsistema con las partes que lo rodean participan sobre todo aquellas partículas que se encuentran cerca de su superficie. Pero la cantidad relativa de estas partículas comparada con el número total de partículas en el subsistema disminuye rápidamente al aumentar las dimensiones de este último, y para un subsistema suficientemente grande la energía de su interacción con las partes en torno será pequeña comparada con su energía interna. Así, pues, cabe decir que los subsistemas son *cuasiislados*. Hay que subrayar una vez más que el carácter cuasiislado de un subsistema se mantiene tan sólo durante un intervalo de tiempo no demasiado grande. En efecto, al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente grande, la influencia de la interacción de los subsistemas — por débil que sea — acaba de todas maneras por manifestarse. Pero hay más, precisamente esta interacción relativamente débil conduce en último término al establecimiento del equilibrio estadístico.

El hecho de que diferentes subsistemas se puedan considerar ligados entre sí sólo por una débil interacción, conduce a que se les pueda considerar independientes también en sentido estadístico. La *independencia estadística* significa que el estado en que se encuentra uno de los subsistemas en modo alguno influye sobre la probabilidad que poseen los diferentes estados de los otros subsistemas.

Consideremos dos subsistemas cualesquiera y sean $dp^{(1)}dq^{(1)}$ y $dp^{(2)}dq^{(2)}$ los elementos de volumen de sus espacios de las fases. Si se considera el conjunto de ambos subsistemas como un subsistema compuesto, la independencia estadística de los subsistemas significa, desde el punto de vista matemático, que la probabilidad de que el subsistema compuesto se encuentra en el elemento de volumen de su espacio de las fases $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot dp^{(2)}dq^{(2)}$ se descompone en el producto de las probabilidades de encontrar cada uno de los subsistemas en $dp^{(1)}dq^{(1)}$ y $dp^{(2)}dq^{(2)}$, respectivamente, dependiendo cada una de estas probabilidades tan sólo de las coordenadas y de los impulsos del subsistema dado. Se puede escribir así:

$$\varrho_{12} dp^{(12)}dq^{(12)} = \varrho_1 dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot \varrho_2 dp^{(2)}dq^{(2)},$$

o bien

$$\varrho_{12} = \varrho_1 \varrho_2, \quad (2.1)$$

donde ϱ_{12} es la distribución estadística del subsistema compuesto y ϱ_1, ϱ_2 son las funciones distribución de los subsistemas individuales; una relación análoga se puede escribir también para el conjunto de varios subsistemas*.

Cabe afirmar también, evidentemente, el recíproco: si la distribución de pro-

* Con la condición, claro está, de que el conjunto de estos subsistemas constituya, en cualquier caso, una pequeña parte de todo el sistema aislado.

babilidades para un cierto sistema compuesto se descompone en un producto de factores, cada uno de los cuales depende solamente de las magnitudes que describen una de las partes del sistema, ello significa que estas partes son estadísticamente independientes, siendo cada uno de los factores proporcional a la probabilidad de los estados de la parte correspondiente.

Si f_1 y f_2 son dos magnitudes físicas que se refieren a dos subsistemas diferentes, de (2.1) y de la definición de valores medios de acuerdo con (1.5) se sigue inmediatamente que el valor medio del producto $f_1 f_2$ es igual al producto de los valores medios de cada una de las magnitudes f_1 y f_2 por separado:

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 \cdot \bar{f}_2. \quad (2.2)$$

Consideremos una magnitud cualquiera f relativa a un cierto cuerpo macroscópico o a una de sus partes. En el transcurso del tiempo, esta cantidad cambia, fluctuando en torno de su valor medio. Introduzcamos una magnitud que caracterice en promedio la anchura del intervalo de esta variación. Como cantidad característica es imposible tomar el valor medio de la diferencia $\Delta f = f - \bar{f}$, ya que la magnitud f se desvía de su valor medio tanto en un sentido como en el opuesto, y el valor medio de la diferencia $f - \bar{f}$, que es alternativamente positiva y negativa, resulta igual a cero independientemente de con qué frecuencia f experimentó desviaciones importantes con relación a su valor medio. Para caracterizar dicha desviación conviene tomar el valor medio del cuadrado de esta diferencia. Dado que la magnitud $(\Delta f)^2$ es siempre positiva, su valor medio tiende a cero únicamente en el caso en que ella misma tienda a cero; con otras palabras, dicho valor resulta pequeño tan sólo cuando las desviaciones importantes de f respecto de $\bar{f}$ poseen una pequeña probabilidad. La magnitud

$$\sqrt{(\Delta f)^2} = \sqrt{(f - \bar{f})^2}$$

se llama *fluctuación cuadrática media* de la magnitud f . Obsérvese que

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2} = \bar{f}^2 - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2$$

de donde

$$\overline{(\Delta f)^2} = \bar{f}^2 - (\bar{f})^2, \quad (2.3)$$

es decir, la fluctuación cuadrática media viene determinada por la diferencia entre el valor medio del cuadrado de dicha magnitud y el cuadrado de su valor medio.

La razón

$$\frac{\sqrt{(\Delta f)^2}}{\bar{f}}$$

se llama *fluctuación relativa* de la magnitud f . Cuanto menor es esta razón tanto más insignificante es la parte del tiempo que el cuerpo pasa en aquellos estados en los que la desviación de la magnitud f respecto de su valor medio representa una parte apreciable de este último.

Demostremos ahora que la fluctuación relativa de las magnitudes físicas disminuye rápidamente al aumentar las dimensiones (el número de partículas) de los cuerpos a que se refieren. Para ello observemos, en primer lugar, que la mayor parte de las magnitudes que presentan un interés físico son aditivas; esta circunstancia es consecuencia del carácter cuasaislado de las partes individuales del cuerpo, y consiste en que el valor de una tal magnitud para todo el cuerpo es la suma de los valores de esta magnitud para las partes (macroscópicas) del mismo por separado. En efecto, dado que, por ejemplo, las energías internas de estas partes, de acuerdo con lo dicho antes, son grandes comparadas con las energías de sus interacciones, la energía de todo el cuerpo se puede considerar con precisión suficiente como igual a la suma de las energías de sus partes.

Sea f una de estas magnitudes aditivas. Descompongamos mentalmente el cuerpo considerado en un número grande, N , de partes pequeñas aproximadamente iguales. Entonces $\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i$ donde las magnitudes f_i corresponden a las diferentes partes; lo mismo vale también para el valor medio

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i.$$

Es claro que al aumentar el número de partes, $\bar{f}$ crece de manera aproximadamente proporcional a N . Determinemos ahora la fluctuación cuadrática media de la magnitud f . Se tendrá:

$$(\Delta f)^2 = \overline{(\sum_i \Delta f_i)^2}.$$

Pero en virtud de la independencia estadística de las diferentes partes del cuerpo, los valores medios de los productos son

$$\overline{\Delta f_i \cdot \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k)$$

(ya que cada $\overline{\Delta f_i} \equiv 0$). Por consiguiente,

$$\overline{(\Delta f)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta f_i)^2}. \quad (2.4)$$

De aquí se sigue que, al aumentar N , el cuadrado medio $\overline{(\Delta f)^2}$ también crecerá proporcionalmente a N . En cambio, la fluctuación relativa será entonces inversamente proporcional a $\sqrt{N}$, es decir,

$$\frac{\sqrt{(\Delta f)^2}}{f} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.5)$$

Por otra parte, si se conviene en descomponer un cuerpo homogéneo en porciones de un cierto tamaño, es claro que el número de tales partes será proporcional al número total de partículas (de moléculas) en el cuerpo. Por ello, el resultado obtenido se puede formular también diciendo que la fluctuación relativa de toda magnitud aditiva f decrece de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de partículas del cuerpo macroscópico y, así, para un valor suficientemente grande de dicho número la propia magnitud f se puede considerar prácticamente constante en el tiempo e igual a su valor medio. Esta conclusión fue ya utilizada en el párrafo anterior.

§ 3. Teorema de Liouville

Prosigamos el estudio de las propiedades de la función de distribución estadística.

Supongamos que, durante un intervalo muy largo de tiempo, se observa un cierto subsistema. Descompongamos este intervalo de tiempo en un número muy grande de intervalos iguales pequeños (en el límite, en un número infinito) separados por los instantes $t_1, t_2, \dots$. En cada uno de estos instantes el subsistema considerado se representa por un punto en su espacio de las fases (llamemos estos puntos $A_1, A_2, A_3, \dots$). El conjunto de los puntos así obtenidos se distribuye en el espacio de las fases con una densidad que, en el límite, es proporcional en cada punto al valor de la función distribución $\varrho(p, q)$, por el propio sentido de esta última, en tanto que define la probabilidad de los diferentes estados del subsistema.

En vez de considerar los puntos que representan los estados de un subsistema en los diferentes instantes $t_1, t_2, \dots$, se puede introducir, de una manera puramente formal, un número muy grande (en el límite, infinito) de subsistemas exactamente iguales *, que se encuentran en un cierto instante (digamos, el $t = 0$) en estados representados por los puntos $A_1, A_2, \dots$.

Sigamos ahora el movimiento de los puntos del espacio de las fases que representan los estados de estos subsistemas durante un intervalo de tiempo no demasiado grande — tal que un sistema cuasiislado se pueda considerar, con precisión suficiente, como sistema aislado. El movimiento de dichos puntos obedecerá entonces las ecuaciones de la mecánica que contengan únicamente las coordenadas y los impulsos de las partículas del subsistema.

Es claro que en cada instante t , por igual razón que en el instante $t = 0$, todos estos puntos se distribuirán en el espacio de las fases según la misma función de distribución $\varrho(p, q)$. Con otras palabras, al desplazarse con el tiempo, los puntos

* Este conjunto ideal de sistemas idénticos se suele llamar *asamblea estadística*.

fase se distribuyen constantemente con una densidad que es la misma en cada punto dado, y proporcional al correspondiente valor de ρ .

De una manera puramente formal, este movimiento de los puntos fase se puede considerar como la corriente estacionaria de un « gas » en el espacio de las fases de $2s$ dimensiones y aplicarle la conocida ecuación de continuidad, que expresa la invariabilidad del número total de « partículas » (en el presente caso, de puntos fase) del gas. La ecuación ordinaria de continuidad tiene la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

(ρ es la densidad, y $\mathbf{v}$ la velocidad del gas), y para una corriente estacionaria $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0\right)$

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

La generalización de esta última ecuación al caso de un espacio multidimensional se escribe, evidentemente:

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0.$$

En el presente caso, las « coordenadas » x_i son las coordenadas q y los impulsos p , y las « velocidades » $v_i = \dot{x}_i$, las derivadas respecto del tiempo $\dot{q}$ y $\dot{p}$ definidas por las ecuaciones de la mecánica. De esta manera tenemos:

$$\sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Desarrollando las derivadas, se tiene:

$$\sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \quad (3.1)$$

Escribiendo las ecuaciones de la mecánica en la forma hamiltoniana

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

donde $H = H(p, q)$ es la función de Hamilton del subsistema considerado, vemos que

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Por ello, el segundo miembro en (3.1) se anula idénticamente. El primer término, en cambio, no es sino la derivada total de la función distribución respecto del tiempo. Se tiene así:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (3.2)$$

Hemos llegado, por consiguiente, al importante resultado que la función distribución es constante a lo largo de las trayectorias fase del subsistema (este es el llamado *teorema de Liouville*); recordemos que en tanto hablamos de subsistemas cuasaislados, el resultado obtenido es válido solamente para intervalos de tiempo no demasiado grandes, durante los cuales el sistema, con precisión suficiente, se comporta como aislado.

§ 4. El papel de la energía

Del teorema de Liouville se sigue inmediatamente que la función distribución debe expresarse tan sólo en función de aquellas combinaciones de las variables p, q que se conservan constantes en el movimiento del subsistema considerado como aislado. Estas combinaciones, que constituyen los llamados invariantes mecánicos o *integrales del movimiento*, son, conforme se sabe, integrales primeras de las ecuaciones del movimiento. Cabe decir, por consiguiente, que la función distribución, en tanto que función de invariantes mecánicos, es a su vez una integral del movimiento.

Es posible restringir extraordinariamente el número de integrales del movimiento de las que puede depender la función de distribución. Para ello hay que tener en cuenta que la distribución ϱ_{12} correspondiente al conjunto de dos subsistemas es igual al producto de las funciones de distribución ϱ_1 y ϱ_2 de estos dos subsistemas por separado: $\varrho_{12} = \varrho_1 \varrho_2$ (véase 2.1). Por lo tanto,

$$\ln \varrho_{12} = \ln \varrho_1 + \ln \varrho_2, \quad (4.1)$$

es decir, el logaritmo de la función distribución es una magnitud aditiva. Llegamos, por consiguiente, a la conclusión que el logaritmo de la función distribución no sólo debe ser una integral del movimiento, sino, además, una integral aditiva.

Como es sabido por mecánica, existen en total 7 integrales del movimiento aditivas independientes: la energía, las tres componentes del vector impulso y las tres componentes del vector momento cinético. Designemos estas magnitudes para el a -ésimo subsistema (como funciones de las coordenadas y de los impulsos de sus partículas), respectivamente, por $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$. Ahora bien, la única combinación aditiva de estas magnitudes es una combinación lineal de la forma

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma \mathbf{P}_a(p, q) + \delta \mathbf{M}_a(p, q) \quad (4.2)$$

con coeficientes constantes $\alpha_a, \beta, \gamma, \delta$, donde β, γ, δ , deben ser los mismos para todos los subsistemas del sistema aislado en cuestión.

A un estudio detenido de la distribución (4.2) volveremos más adelante (capítulo 3). Para nosotros es fundamental aquí tan sólo la siguiente circunstancia. El coeficiente α_a es simplemente una constante de normalización definida por la condición $\int \varrho_a d p^{(a)} d q^{(a)} = 1$. En cuanto a las constantes β, γ, δ — en total, siete cantidades independientes — se pueden determinar, evidentemente, por siete valores constantes de las integrales del movimiento aditivas correspondientes a todo el sistema aislado.

De esta manera, llegamos a la siguiente conclusión, la más importante para la física estadística: los valores de las integrales aditivas del movimiento — la energía, el impulso y el momento cinético — determinan por completo las propiedades estadísticas de un sistema aislado, es decir, las distribuciones estadísticas de cualquiera de sus subsistemas, y, con ellas, también los valores medios de cualquiera de sus magnitudes físicas. Estas siete integrales aditivas del movimiento substituyen por sí solas la inimaginable multiplicidad de datos (condiciones iniciales) que sería necesaria para un tratamiento mecánico del problema.

Los razonamientos expuestos permiten construir, sin más, para un sistema aislado una simple función de distribución útil para describir sus propiedades estadísticas. Dado que, conforme ahora sabemos, los valores de las integrales del movimiento no aditivas no influyen sobre dichas propiedades, para describir estas últimas cabe utilizar una función cualquiera ϱ que depende solamente de los valores de las integrales del movimiento aditivas del sistema y que satisfaga al teorema de Liouville. La más simple de estas funciones es la función $\varrho = \text{const}$ para todos los puntos del espacio de las fases que corresponden a los valores constantes dados de la energía (E_0), del impulso ($\mathbf{P}_0$) y del momento cinético ($\mathbf{M}_0$) del sistema (con independencia de los valores de las integrales no aditivas), y $\varrho = 0$ para todos los demás puntos. Es claro que la función definida de esta manera se conserva en cualquier caso constante a lo largo de las trayectorias fase del sistema, es decir, satisface el teorema de Liouville.

Sin embargo, esta formulación no es del todo exacta. En efecto, los puntos definidos por las ecuaciones

$$E(p, q) = E_0, \quad \mathbf{P}(p, q) = \mathbf{P}_0, \quad \mathbf{M}(p, q) = \mathbf{M}_0, \quad (4.3)$$

forman una variedad de $2s - 7$ dimensiones (y no de $2s$ dimensiones, cual corresponde a un volumen de fases). Por ello, para que la integral $\int \varrho \, dp \, dq$ sea diferente de cero, la función $\varrho(p, q)$ debe hacerse infinita en dichos puntos. La forma correcta de la función distribución de un sistema aislado es:

$$\varrho = \text{const} \, \delta(E - E_0) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) \delta(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0). \quad (4.4)$$

La presencia de las funciones δ * permite asegurar que ϱ se anulará en todos los puntos del espacio de fases en los que una cualquiera de las cantidades $E, \mathbf{P}, \mathbf{M}$, no es igual a su valor dado $E_0, \mathbf{P}_0, \mathbf{M}_0$. En cambio, la integral de ϱ extendida a cualquier volumen del espacio de las fases que incluya aun que sólo sea una parte de la variedad antes indicada, es diferente de cero. La distribución (4.4) se califica de *microcanónica* **.

El impulso y el momento cinético de un sistema aislado están ligados con su movimiento como un todo — una translación uniforme y una rotación uniforme. Podemos decir, por lo tanto, que el estado estadístico de un sistema que realiza un movimiento dado depende solamente de su energía. Gracias a esto, la energía adquiere en la física estadística un papel del todo excepcional.

A fin de excluir por completo en las consideraciones ulteriores el momento cinético y el impulso, se puede aplicar el siguiente método: imaginemos el sistema encerrado en una « caja » rígida y utilicemos un sistema de coordenadas en el que ésta se encuentre en reposo. En tales condiciones, el momento cinético y el impulso no serán ya integrales del movimiento y la única integral del movimiento aditiva que queda es la energía; al mismo tiempo, la existencia de la « caja » no se manifestará, evidentemente, en las propiedades estadísticas de las pequeñas partes del sistema (los subsistemas). Por consiguiente, para los logaritmos de las funciones de distribución de los subsistemas tendremos, en vez de (4.2), la expresión, mucho más simple todavía,

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) \quad (4.5)$$

En cuanto a la distribución microcanónica para todo el sistema, ésta se puede escribir en la forma

* La definición y las propiedades de la función δ se pueden ver, por ejemplo, en *Mecánica cuántica*, § 5.

** Subrayemos una vez más que esta distribución no es, en modo alguno, la distribución estadística real de un sistema aislado. Reconocerla como a tal equivale a afirmar que la trayectoria de un sistema aislado en el espacio de las fases pasa, al cabo de un tiempo suficientemente largo, tan próxima cuanto se quiera a un punto arbitrario de la variedad definida por las ecuaciones (4.3). Pero esta afirmación (conocida con el nombre de *hipótesis ergódica*) es evidentemente falsa en general.

$$\varrho = \text{const } \delta(E - E_0). \quad (4.6)$$

Hemos supuesto hasta aquí que todo el sistema aislado se encuentra en equilibrio. Con otras palabras, lo hemos observado durante un intervalo de tiempo grande comparado con su tiempo de relajación.

En la práctica, sin embargo, surge con frecuencia la necesidad de considerar un sistema durante tiempos que son comparables e incluso pequeños frente al tiempo de relajación. Para grandes sistemas esto resulta posible gracias a la existencia, junto al equilibrio estadístico completo de todo el sistema aislado, de los llamados *equilibrios incompletos* (o parciales).

Ello se debe a que el tiempo de relajación crece al aumentar las dimensiones del sistema. En virtud de este hecho, las pequeñas partes del sistema alcanzan por separado su estado de equilibrio mucho más rápidamente de lo que corresponde al establecimiento del equilibrio entre estas diferentes partes pequeñas. Esto significa que cada parte pequeña de un sistema se describe por su propia función distribución, que es de la forma (4.2), pero los valores de los parámetros de la distribución β , γ , δ son diferentes para las diferentes partes. En tal caso se dice que el sistema se encuentra en un *equilibrio incompleto*. A medida que el tiempo transcurre, el equilibrio incompleto se transforma gradualmente en completo, de manera que los parámetros β , γ , δ para cada parte pequeña van variando lentamente con el tiempo y en último término pasan a ser iguales en todo el sistema aislado.

Con frecuencia hay que considerar también equilibrios incompletos de otro tipo. Se trata en este caso de equilibrios incompletos cuyo origen procede, no de una gran diferencia entre los tiempos de relajación para todo el sistema y para sus partes pequeñas, sino de la diferencia entre las velocidades de todos los diferentes procesos posibles que ocurren en aquél. Puede servir como ejemplo intuitivo el equilibrio incompleto de la mezcla de varias sustancias entre las que tiene lugar una reacción química. Gracias a la relativa lentitud del curso de las reacciones químicas, el equilibrio con relación al movimiento de las moléculas se establece, en general, mucho más rápidamente que el equilibrio respecto de las transformaciones de moléculas entre sí, es decir, respecto de la composición de la mezcla. Esta circunstancia hace posible considerar los equilibrios incompletos de una mezcla como equilibrios para una composición química dada de la misma (en realidad, de no equilibrio).

La existencia de equilibrios incompletos permite introducir el concepto de *estados macroscópicos* de un sistema. A diferencia de la descripción microscópica mecánica (es decir, la que supone dar las coordenadas y los impulsos de todas las partículas del sistema), se llama descripción macroscópica del mismo a la que resulta de dar los valores medios de las magnitudes físicas que determinan uno cualquiera de sus equilibrios incompletos. Por ejemplo, estos pueden ser los valores medios de magnitudes que caracterizan diferentes partes del sistema, suficientemente pequeñas, pero macroscópicas, y cada una de las cuales se puede considerar que se encuentra en uno de sus propios estados de equilibrio.

§ 5. La matriz estadística

Pasando a la cuestión de las características peculiares de la estadística cuántica, observemos ante todo que un enfoque puramente mecánico del problema que plantea la determinación del comportamiento de un cuerpo macroscópico resulta, claro está, tan sin salida en mecánica cuántica como en mecánica clásica. De acuerdo con él, habría que resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema constituido por todas las partículas del cuerpo — problema que, si cabe, es todavía más inabordable que la integración de las ecuaciones clásicas del movimiento. Pero incluso si resultara posible, en tal o cual caso, hallar la solución general de la ecuación de Schrödinger, sería absolutamente imposible determinar y escribir la solución particular que satisface a las condiciones concretas dadas del problema y que se caracteriza por valores determinados de un número enorme de diferentes números cuánticos. Además, veremos en lo que sigue que, para un cuerpo macroscópico, el concepto de estados estacionarios pasa a ser, en cierto sentido, puramente un convenio — circunstancia ésta que tiene un importante sentido fundamental.

Ante todo, pongamos de manifiesto algunos rasgos particulares que caracterizan, desde un punto de vista puramente cuántico, a los cuerpos macroscópicos frente a los sistemas constituidos por un número relativamente pequeño de partículas.

Estas particularidades se traducen en un extraordinario adensamiento de la distribución de niveles en el espectro de valores propios de la energía del cuerpo macroscópico. Es fácil comprender la causa de este adensamiento si se observa que, gracias al número colosal de partículas en el cuerpo, cualquier energía puede ser, hablando toscamente, « distribuida » entre las diferentes partículas de innumerables maneras. La relación entre este hecho y el adensamiento de los niveles aparece de manera particularmente clara si se considera como ejemplo un cuerpo macroscópico que constituye un « gas » de N partículas completamente independientes encerradas en un cierto volumen. Los niveles de energía de este sistema son, simplemente, las sumas de las energías de las partículas individuales, y la energía de cada partícula recorre a su vez una sucesión infinita de valores discretos *. Es claro que, eligiendo de todas las maneras posibles los valores de los N términos de esta suma, obtenemos en cada porción finita, cualquiera, del espectro un número enorme de posibles valores de la energía del sistema que, por consiguiente, se distribuirán muy próximos entre sí.

Se puede demostrar (véase 7.18) de manera general que el número de niveles en un intervalo dado del espectro energético de un cuerpo macroscópico crece exponencialmente al aumentar el número de partículas que contiene y que las distancias entre niveles consecutivos se expresan por números de la forma 10^{-N} (donde N es un número del orden del número de partículas que constituyen el cuerpo), con independencia de las unidades adoptadas, ya que la diferencia entre distintas

* Los intervalos entre niveles vecinos de la energía de una partícula individual son inversamente proporcionales al cuadrado de las dimensiones lineales, L , del volumen en el que se encuentra encerrada ($\sim \hbar^2/mL^2$, donde m es la masa de la partícula y $\hbar$ la constante cuántica).

unidades de energía carece del todo de importancia frente a un número tan extraordinariamente pequeño *.

Como consecuencia del extraordinario adensamiento de los niveles, un cuerpo macroscópico nunca puede encontrarse de hecho en un estado rigurosamente estacionario. Ante todo, es claro que el valor de la energía del sistema en cualquier caso estará como « difuminado » en un intervalo que es del orden de la energía de interacción del sistema con los cuerpos que lo rodean. Pero esta última es extraordinariamente grande comparada con las distancias entre niveles, no solamente para los sistemas « cuasaislados », sino también para aquellos sistemas que, desde cualquier otro punto de vista, podríamos considerar como rigurosamente aislados. En la naturaleza, claro está, no existen sistemas completamente aislados, sistemas cuya interacción con cualquier otro cuerpo sea rigurosamente nula; cualquier interacción que de hecho quede, y que puede incluso ser tan pequeña que no se manifiesta en ninguna otra propiedad del sistema, será de todas formas extraordinariamente grande comparada con los muy pequeños intervalos de su espectro energético.

Pero es que, junto a esto, existe otra causa profunda por la cual un cuerpo macroscópico no puede, de hecho, encontrarse en un estado estacionario. Como se sabe por mecánica cuántica, el estado de un sistema cuántico descrito por una cierta función de onda resulta de un cierto proceso de interacción de este sistema con otro sistema que obedece con precisión suficiente a la mecánica clásica. La formación de un estado estacionario presenta en tal caso propiedades especiales. Es necesario distinguir aquí entre el valor de la energía del sistema antes de la interacción, E , y la energía, E' , del estado que resulta de la interacción. Como es sabido **, las imprecisiones ΔE y $\Delta E'$ de las cantidades E y E' están ligadas con la duración Δt del proceso de interacción por la relación

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \hbar / \Delta t.$$

Ambas indeterminaciones ΔE y $\Delta E'$ son, en general, de igual orden de magnitud y el análisis demuestra que es imposible conseguir que sea $\Delta E' \ll \Delta E$. Por ello cabe afirmar que también $\Delta E' \sim \hbar / \Delta t$. Pero para que un estado se pueda considerar como estacionario, la imprecisión $\Delta E'$ debe, en cualquier caso, ser pequeña comparada con las distancias entre niveles vecinos. Debido a la extraordinaria pequeñez de estas últimas, vemos que para llevar un cuerpo macroscópico a un estado estacionario cualquiera sería necesario un intervalo de tiempo enormemente grande

$$\Delta t \sim \hbar / \Delta E'.$$

* Hay que mencionar que los razonamientos expuestos no son aplicables a la parte inicial del espectro energético; las distancias entre los primeros niveles de energía de un cuerpo macroscópico pueden incluso resultar independientes de las dimensiones del cuerpo, por ejemplo, en el caso del espectro electrónico de un dieléctrico — véase § 70. Este hecho, sin embargo, carece por completo de importancia con vistas a los resultados que siguen: divididas por el número de partículas, las distancias entre los primeros niveles energéticos de un cuerpo macroscópico son por completo despreciables, y el adensamiento de los niveles que se señala en el texto se alcanza ya para energías que son del todo insignificantes cuando se refieren a una sola partícula.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 44.

Con otras palabras, llegamos de nuevo a la conclusión de que es imposible conseguir estados rigurosamente estacionarios de un cuerpo macroscópico.

De una manera general, la descripción del estado de un cuerpo macroscópico mediante una función de onda es irrealizable, ya que el número efectivamente posible de datos de que se dispone acerca del estado de dicho cuerpo no corresponde ni de lejos al número total de datos necesarios para construir su función de onda. La situación es aquí en cierto sentido análoga a la que se encuentra en la estadística clásica, en la que la imposibilidad de tener en cuenta las condiciones iniciales para todas las partículas del cuerpo conduce a la imposibilidad de una descripción mecánica rigurosa de su comportamiento; la analogía, sin embargo, es incompleta, ya que la imposibilidad de una descripción mecánica cuántica completa y la falta de una función de onda que describa al cuerpo macroscópico pueden deberse, conforme hemos visto, a razones mucho más profundas.

La descripción mecanocuántica basada en un número incompleto de datos acerca del sistema se consigue, como es sabido, mediante la llamada *matriz densidad* *. El conocimiento de la matriz densidad permite calcular el valor medio de una magnitud cualquiera característica del sistema, y también las probabilidades de los diferentes valores de estas magnitudes. El carácter incompleto de la descripción consiste, en este caso, en que los resultados de mediciones de otro tipo, que se pueden predecir con una cierta probabilidad basándose en el conocimiento de la matriz densidad, podrían ser predichos, posiblemente, con mayor o incluso con absoluta seguridad partiendo de una información completa acerca del sistema, información que es suficiente para la construcción de la función de onda.

No nos detendremos en escribir aquí las conocidas fórmulas de la mecánica cuántica que dan la matriz densidad en la representación de coordenadas, ya que esta representación no se aplica de hecho en la física estadística. Indicaremos, con todo, cómo es posible introducir directamente la matriz densidad en la representación de energía que requieren las aplicaciones estadísticas.

Consideremos un subsistema cualquiera e introduzcamos el concepto de « estados estacionarios » del mismo en tanto que estados que se obtienen cuando se prescinde enteramente de todas las interacciones del subsistema dado con las partes del sistema aislado que lo rodean. Sean $\psi_n(q)$ las funciones de onda normalizadas de estos estados (sin el factor temporal), donde q representa, como de ordinario, el conjunto de todas las coordenadas del subsistema, y el índice n , el conjunto de todos los números cuánticos que caracterizan a los diferentes estados estacionarios; las energías de estos estados las representaremos por E_n .

Supongamos que en un instante dado el subsistema se encuentra en un cierto estado por completo descrito por la función de onda Ψ . Esta última se puede desarrollar en serie de las funciones $\psi_n(q)$, que forman un sistema completo. Escribiremos este desarrollo en la forma

* Véase *Mecánica cuántica*, § 14.

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (5.1)$$

El valor medio de una magnitud cualquiera f en el estado dado puede calcularse, como es sabido, en función de los coeficientes c_n mediante la fórmula

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m f_{nm} \quad (5.2)$$

donde

$$f_{nm} = \int \psi_n^* f \psi_m dq \quad (5.3)$$

son los elementos de matriz de la magnitud f ($\hat{f}$ es el correspondiente operador).

El paso de la descripción mecanocuántica completa del subsistema a la incompleta se puede considerar, en un cierto sentido, como promedio relativo a sus diferentes estados Ψ . Como resultado de este promedio, los productos $c_n^* c_m$ conducen a una doble sucesión de magnitudes (ya que dos son los índices) que designaremos por w_{mn} y que no se pueden expresar ya como producto de dos cantidades que constituyen una sucesión simple. El valor medio de la magnitud f se expresa ahora por la fórmula

$$\bar{f} = \sum_m \sum_n w_{mn} f_{nm}. \quad (5.4)$$

El conjunto de las cantidades w_{mn} (en general, funciones del tiempo) define la matriz densidad en la representación de energía; en estadística recibe el nombre de *matriz estadística* [†].

Si se consideran los w_{mn} como elementos de matriz de un cierto operador estadístico $\hat{w}$, la suma $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ será un elemento de matriz diagonal del producto de operadores $\hat{w}\hat{f}$, y el valor medio $\bar{f}$ se escribirá en forma de traza (suma de elementos diagonales) de este operador

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{w}\hat{f})_{nn} = \text{Tr}(\hat{w}\hat{f}) \quad (5.5)$$

Esta forma de escribir tiene la ventaja de que hace posible efectuar los cálculos valiéndose de un sistema completo arbitrario de funciones de onda ortogonales entre sí y normalizadas: la traza de un operador no depende de la elección del sistema de funciones respecto del cual se determinan los elementos de matriz ^{**}.

De manera análoga se modifican también las demás expresiones cuánticas en las que intervienen las cantidades c_n : los productos $c_n^* c_m$ deben substituirse cada vez por los « valores promedios » w_{mn} :

[†] Hablamos de representación de energía porque es precisamente ésta la que se aplica de ordinario en estadística. Sin embargo, hasta ahora en ningún momento hemos utilizado de manera directa el hecho de que las ψ_n son las funciones de onda de los estados estacionarios. Es claro por ello que exactamente este mismo método se puede aplicar a la matriz densidad relativa a cualquier sistema completo de funciones de onda.

^{**} Véase *Mecánica cuántica*, § 12.

$$c_n^* c_m \rightarrow w_{mn}.$$

Así, la probabilidad de que el subsistema se encuentre en el n -ésimo estado será igual al correspondiente elemento diagonal w_{nn} de la matriz densidad (en vez del cuadrado del módulo $c_n^* c_n$). Es evidente que estos elementos, que en lo que sigue representaremos por w_n , son siempre positivos

$$w_n = w_{nn} > 0 \quad (5.6)$$

y satisfacen la condición de normalización

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n w_n = 1 \quad (5.7)$$

(que corresponde a la condición $\sum_n |c_n|^2 = 1$).

Hay que subrayar que el promedio con relación a los diferentes estados Ψ , promedio que hemos introducido a fin de hacer intuitivo el paso de la descripción mecanocuántica completa a la incompleta, es un artificio cuyo sentido es puramente convencional. En particular, sería del todo incorrecto considerar que la descripción mediante la matriz densidad corresponde al hecho de que el subsistema puede encontrarse, con diferentes probabilidades, en los diferentes estados Ψ y que el promedio efectuado es el promedio relativo a dichas probabilidades; esta afirmación contradiría en general los principios fundamentales de la mecánica cuántica.

Los estados de un sistema cuántico representados por funciones de onda se llaman a veces *estados puros*, a diferencia de los *estados mezclados*, que se representan por la matriz densidad. Sin embargo, hay que poner en guardia contra una interpretación incorrecta de estos últimos en el sentido antes indicado.

El promedio obtenido mediante la matriz densidad, y definido por la fórmula (5.4), posee una doble naturaleza; incluye tanto el promedio ligado con el carácter probabilístico intrínseco de la descripción cuántica — incluso la más completa —, como el promedio estadístico cuya necesidad surge como resultado del carácter incompleto de nuestras informaciones acerca del objeto considerado. En el caso de «un estado puro» subsiste únicamente el primer promedio, mientras que en los casos estadísticos coexisten siempre ambos elementos de promedio. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que dichos elementos en modo alguno se pueden separar uno de otro; todo el promedio se efectúa de una única manera y es imposible representarlo como resultado de la aplicación consecutiva de dos promedios, uno puramente cuántico y el otro puramente estadístico.

La matriz estadística substituye en la estadística cuántica a la función distribución de la estadística clásica. Todo lo dicho en los párrafos que preceden y aplicable a la estadística clásica con relación al carácter prácticamente determinista de las previsiones hechas por ella, se aplica por completo también a la estadística cuántica. La demostración expuesta en el § 2 de que las fluctuaciones relativas de

las magnitudes físicas aditivas tiende a cero (al aumentar el número de partículas), no utilizaba en absoluto ninguna característica específica de la mecánica clásica, por lo que se aplica enteramente al caso cuántico. De acuerdo con lo que precede, podemos afirmar, por consiguiente, que las magnitudes macroscópicas se conservan prácticamente iguales a sus valores medios.

En la estadística clásica, la función distribución $\varrho(p, q)$ proporciona directamente la distribución de probabilidades de los diferentes valores de las coordenadas y de los impulsos de las partículas del cuerpo. En la estadística cuántica, en cambio, esto no es así: las cantidades w_n dan solamente las probabilidades de encontrar el cuerpo en los diferentes estados cuánticos, sin ninguna indicación inmediata acerca de los valores de las coordenadas o de los impulsos de las partículas.

En virtud de la propia naturaleza de la mecánica cuántica, en la estadística que se basa en ella sólo puede tratarse de encontrar la distribución de probabilidades para las coordenadas y los impulsos por separado, pero no para unas y otras conjuntamente, ya que las coordenadas y los impulsos de una partícula no pueden nunca poseer a la vez valores determinados. Las distribuciones de probabilidad buscadas deben tener en cuenta tanto la indeterminación estadística, como la indeterminación inherente a la descripción mecanocuántica en sí. Para hallar estas distribuciones nos valdremos de nuevo del tipo de razonamientos antes aplicado. Supongamos primero que el cuerpo se encuentra en un estado cuántico puro con función de onda (5.1). La distribución de probabilidades para las coordenadas se define en este caso por el cuadrado del módulo:

$$|\Psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m$$

ya que la probabilidad de que las coordenadas tomen valores en el intervalo dado $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$ es $dw_q = |\Psi|^2 dq$. El paso a un estado mezclado se efectúa substituyendo los productos $c_n^* c_m$ por los elementos w_{mn} de la matriz estadística, con lo cual $|\Psi|^2$ se transforma en la suma

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

Pero, por definición de elementos de matriz, se puede escribir:

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \hat{w} \psi_n.$$

Por lo tanto,

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n.$$

Obtenemos así la siguiente fórmula para la distribución de probabilidades de las coordenadas:

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n \cdot dq. \quad (5.8)$$

En la expresión escrita de esta forma pueden utilizarse como funciones ψ_n las de cualquier sistema completo de funciones de onda normalizadas.

Determinemos ahora la distribución de probabilidades de los impulsos. Los estados cuánticos en los que todos los impulsos poseen valores determinados corresponden al movimiento libre de todas las partículas. Designemos las funciones de onda de estos estados por $\psi_p(q)$, donde el subíndice p designa, como de ordinario, el conjunto de los valores de todos los impulsos. Conforme sabemos, los elementos diagonales de la matriz densidad representan las probabilidades de encontrar el sistema en los correspondientes estados cuánticos. Por ello, determinando la matriz densidad respecto del sistema de funciones ψ_p , obtenemos la distribución buscada de probabilidades para los impulsos de acuerdo con la fórmula [†]

$$dw_p = w_{pp} dp = dp \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p dq, \quad (5.9)$$

donde $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$.

Es curioso que ambas distribuciones — en coordenadas y en impulsos — se pueden obtener integrando una y precisamente la misma función

$$I = \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q). \quad (5.10)$$

Integrándola respecto de q , obtenemos la distribución en impulsos. En cambio, integrándola respecto de p , obtenemos la distribución en coordenadas (la expresión (5.8) con las funciones ψ_p como sistema completo de funciones de onda). Subrayemos, sin embargo, que esto no significa, en modo alguno, que la función (5.10) se pueda considerar como distribución de probabilidades para las coordenadas y los impulsos a la vez; incluso dejando de lado el que este punto de vista estaría en contradicción completa con los principios fundamentales de la mecánica cuántica, la expresión (5.10) es compleja.

§ 6. Distribución estadística en la estadística cuántica

En mecánica cuántica se puede demostrar un teorema por completo análogo al teorema de Liouville obtenido en el § 3 basándonos en la mecánica clásica.

Para ello deduciremos, en primer lugar, la ecuación mecanocuántica general que determina la derivada, respecto del tiempo, de la matriz estadística de un sistema (aislado) cualquiera**. Siguiendo el método aplicado en el párrafo precedente, supongamos primero que el sistema se encuentra en un estado « puro » con función de onda representada en forma de serie (5.1). Teniendo en cuenta el carácter aislado del sistema, su función de onda poseerá exactamente la misma forma en todos

[†] Las funciones ψ_p se suponen normalizadas respecto de la función δ de todos los impulsos.

** En el párrafo anterior hablábamos de la matriz densidad de un subsistema con vistas a sus aplicaciones estadísticas fundamentales. Es claro que la matriz densidad puede describir también un sistema aislado que se encuentra en un estado « mezclado ».

los instantes subsiguientes, sólo que los coeficientes c_n serán ahora funciones del tiempo proporcionales a los factores $e^{-iE_n t/\hbar}$. Por ello tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_m = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

El paso a la matriz estadística en el caso general de estados mezclados se efectúa ahora substituyendo los productos $c_n^* c_m$ por w_{mn} . Obtenemos de esta manera la ecuación buscada

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) w_{mn}. \quad (6.1)$$

Esta ecuación puede escribirse también en forma general de ecuación entre operadores observando que

$$(E_n - E_m) w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln}),$$

donde H_{mn} son los elementos de matriz del hamiltoniano $\hat{H}$ del sistema, matriz que es diagonal en la representación de energía que hemos adoptado. Por consiguiente,

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{w} \hat{H} - \hat{H} \hat{w}). \quad (6.2)$$

(Hay que hacer notar que esta expresión difiere en el signo de la expresión ordinaria cuántica para el operador de la derivada de una magnitud respecto del tiempo.)

Vemos, pues, que para que la derivada respecto del tiempo de la matriz estadística se anule, el operador w debe conmutar con el hamiltoniano del sistema. Este resultado es el teorema cuántico análogo al teorema de Liouville: en mecánica clásica, la condición de que la función de distribución sea estacionaria conduce a que w sea una integral del movimiento; por otra parte, el hecho de que el operador de una magnitud conmute con el hamiltoniano es precisamente la expresión cuántica del carácter conservativo de esta magnitud.

En la representación de energía, que es la que nos interesa, la condición de estacionariedad se formula de manera particularmente simple: conforme se ve en (6.1), la matriz w_{mn} debe ser diagonal, de nuevo en correspondencia con la expresión matricial ordinaria del carácter conservativo cuántico de una magnitud (la matriz de una magnitud conservativa se reduce a la forma diagonal a la vez que el hamiltoniano).

De manera análoga a como se hizo en el § 3, podemos ahora aplicar los resultados obtenidos a los subsistemas casi aislados considerando intervalos de tiempo durante los cuales se comportan, con precisión suficiente, como aislados. Dado que las distribuciones estadísticas (aquí, las matrices estadísticas) de los subsistemas deben ser estacionarias por la propia definición de equilibrio estadístico, llegamos

ante todo a la conclusión de que las matrices w_{mn} de todos los subsistemas son diagonales *. El problema de determinar la distribución estadística se reduce, por consiguiente, al cálculo de las probabilidades $w_n = w_{nn}$ que representan precisamente la « función distribución » en la estadística cuántica. La fórmula (5.4) para el valor medio de una magnitud cualquiera f se simplifica y toma la forma:

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn}; \quad (6.3)$$

en ella intervienen ahora solamente los elementos de matriz diagonales f_{nn} .

Además, teniendo en cuenta que w debe ser una « integral del movimiento » en sentido cuántico y valiéndonos de la cuasiindependencia de los subsistemas, de manera por completo análoga a como se dedujo la fórmula (4.5) se encuentra que el logaritmo de la función distribución de los subsistemas debe tener la forma

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \quad (6.4)$$

(el índice a distingue los diferentes subsistemas). De este modo se pueden expresar las probabilidades w_n como función solamente de los valores de los niveles energéticos: $w_n = w(E_n)$.

Finalmente, todos los razonamientos expuestos en el § 4 acerca del papel de las integrales del movimiento aditivas, en particular el de la energía, conservan toda su validez como elementos determinantes de todas las propiedades estadísticas del sistema aislado. Esto ofrece de nuevo la posibilidad de construir para un tal sistema una función distribución sencilla, útil para describir sus propiedades estadísticas, aunque en modo alguno constituye la función distribución propiamente tal (como ocurría en el caso clásico).

Para la formulación matemática de esta « distribución microcanónica cuántica » hay que aplicar el siguiente método. Teniendo en cuenta que el espectro energético de los cuerpos macroscópicos es « casi continuo », introduzcamos el concepto de número de estados cuánticos de un sistema aislado « correspondientes » a un determinado intervalo, infinitamente pequeño, de valores de su energía **. Designemos este número por $d\Gamma$; su papel es aquí análogo al papel que representa el elemento de volumen del espacio de las fases $dpdq$ en el caso clásico.

Si se considera un sistema aislado como formado por sus subsistemas, despreciando la interacción entre estos últimos, cada estado del sistema en conjunto se puede caracterizar dando los estados de los diferentes subsistemas y el número $d\Gamma$ se representa en forma de producto

* Dado que esta afirmación está ligada, en cierto sentido, con el hecho de haber prescindido de las interacciones de los subsistemas entre sí, cabe decir más exactamente que los elementos no diagonales w_{mn} tienden a cero a medida que disminuye el papel relativo de dichas interacciones y, por consiguiente, a medida que aumenta el número de partículas en los subsistemas.

** Recordemos que hemos convenido (§ 4) en excluir por completo de nuestras consideraciones el impulso y el momento del sistema como un todo, para lo cual basta imaginar el sistema encerrado en una « caja » rígida y referida al sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo.

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (6.5)$$

de los números $d\Gamma_a$ de los estados cuánticos de los subsistemas (tales que la suma de las energías de todos ellos se encuentre precisamente en el intervalo considerado de valores de la energía de todo el sistema aislado).

Podemos ahora formular la distribución microcanónica de manera análoga a la expresión clásica (4.6) escribiendo para la probabilidad dw de encontrar el sistema en uno cualquiera de los $d\Gamma$ estados la siguiente expresión:

$$dw = \text{const } \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (6.6)$$

§ 7. Entropía

Consideremos un sistema aislado durante un tiempo que es grande comparado con su tiempo de relajación; supongamos con ello que el sistema se encuentra en equilibrio estadístico completo.

Las consideraciones que siguen se referirán primero a la estadística cuántica. Descompongamos el sistema en un gran número de partes macroscópicas (subsistemas) y consideremos una cualquiera de éstas. Sea w_n la función distribución de este subsistema; para simplificar las fórmulas, prescindiremos por el momento en w_n (y en las otras cantidades) del índice que distingue al subsistema. Mediante la función w_n es posible, en particular, calcular la distribución de probabilidades de los diferentes valores de la energía E del mismo. Vimos que w_n se puede escribir como función de la energía únicamente

$$w_n = w(E_n) \quad (\text{véase 6.4}).$$

Para obtener la probabilidad $W(E) dE$ de que el subsistema posea una energía en el intervalo entre E y $E + dE$, hay que multiplicar $w(E)$ por el número de estados cuánticos con energías que se encuentran en este intervalo; utilizaremos aquí la misma idea de un espectro energético «esfumado» que se introdujo al final del último párrafo. Designemos por $\Gamma(E)$ el número de estados cuánticos con energías menores o iguales que E ; el número que nos interesa de estados con energías entre E y $E + dE$ se puede entonces escribir en la forma

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE$$

y la distribución de probabilidades en energía será:

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E). \quad (7.1)$$

La condición de normalización

$$\int W(E) dE = 1$$

significa geométricamente que el área limitada por la curva $W = W(E)$ es igual a la unidad.

En correspondencia con las proposiciones generales formuladas en el § 1, la función $W(E)$ presenta un máximo extraordinariamente agudo para $E = \bar{E}$, siendo apreciablemente distinta de cero tan sólo en la vecindad inmediata de este punto. Introduzcamos la « anchura » ΔE de la curva $W = W(E)$ definiéndola como igual a la anchura del rectángulo cuya altura es igual al valor de la función $W(E)$ en el punto del máximo y cuya área es igual a la unidad:

$$W(\bar{E})\Delta E = 1. \quad (7.2)$$

Teniendo en cuenta la expresión (7.1), podemos escribir también esta definición en la forma

$$w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1. \quad (7.3)$$

donde

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E \quad (7.4)$$

es el número de estados cuánticos que corresponde al intervalo ΔE de valores de la energía. De la cantidad $\Delta\Gamma$ así definida se puede decir que caracteriza el « grado de sfumación » del estado macroscópico del subsistema en sus estados microscópicos. En lo que concierne al intervalo ΔE , es del mismo orden de magnitud que la fluctuación media de la energía del subsistema.

Las definiciones introducidas se extienden inmediatamente a la estadística clásica, sólo que en vez de la función $w(E)$ hay que hablar de la función distribución clásica ϱ y en vez de $\Delta\Gamma$, del volumen de la porción del espacio de las fases definido por la fórmula

$$\varrho(\bar{E}) \Delta p \Delta q = 1. \quad (7.5)$$

El volumen $\Delta\Gamma$ del espacio de las fases, de manera análoga a $\Delta p \Delta q$, caracteriza las dimensiones del dominio de dicho espacio en el que el subsistema dado pasa casi todo el tiempo.

No ofrece dificultad establecer la relación que liga $\Delta\Gamma$ y $\Delta p \Delta q$ en el paso al límite de la teoría cuántica a la clásica. Como es sabido *, en el caso cuasiclásico,

* Véase *Mecánica cuántica*, § 48.

el próximo a la mecánica clásica, cabe establecer determinada correspondencia entre el volumen de una región del espacio de las fases y el número de estados cuánticos que le « corresponden »; cabe decir, en efecto, que a cada estado cuántico « corresponde » en el espacio de las fases una « celdilla » de volumen $(2\pi\hbar)^s$ (s es el número de grados de libertad del sistema). Es claro, por lo tanto, que en el caso cuasiclásico el número de estados $\Delta\Gamma$ se puede escribir en la forma

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \quad (7.6)$$

donde s es el número de grados de libertad del subsistema dado. Precisamente esta fórmula establece la correspondencia buscada entre $\Delta\Gamma$ y $\Delta p \Delta q$.

La cantidad $\Delta\Gamma$ se llama *peso estadístico* del estado macroscópico del subsistema, y su logaritmo

$$S = \ln \Delta\Gamma \quad (7.7)$$

se llama *entropía* del mismo. En el caso clásico la entropía se define por la expresión correspondiente

$$S = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (7.8)$$

La entropía así definida, al igual que el propio peso estadístico, es una cantidad sin dimensiones. Dado que el número de estados $\Delta\Gamma$ no es nunca menor que la unidad, la entropía no puede ser negativa. El concepto de entropía es uno de los más importantes en física estadística.

Conviene hacer notar que si nos mantenemos del todo en las posiciones de la estadística clásica, es absolutamente imposible introducir concepto alguno relativo al « número de estados microscópicos », y deberíamos definir el peso estadístico, simplemente, como igual a la cantidad $\Delta p \Delta q$. Pero esta cantidad, como todo volumen del espacio de las fases, tiene las dimensiones del producto de s impulsos e igual número de coordenadas, es decir, la dimensión de la potencia s -ésima de una acción [(erg·s) s]. La entropía, definida como igual a $\ln \Delta p \Delta q$, tendría entonces la singular dimensión del logaritmo de una acción. Esto significa que, al cambiar la unidad de acción, la entropía variaría en una constante aditiva: si se cambia la unidad de acción por otra a veces mayor, el producto $\Delta p \Delta q$ se transforma en $a^s \Delta p \Delta q$ y $\ln \Delta p \Delta q$ en $\ln \Delta p \Delta q + s \ln a$. Por ello, en la estadística puramente clásica la entropía representa una magnitud definida salvo una constante aditiva, que depende de la elección de unidades. En este caso las únicas cantidades unívocamente determinadas, independientes de las unidades elegidas, son las diferencias de entropía, es decir, los cambios de entropía en uno u otro proceso.

También con este hecho está ligada la aparición de la constante cuántica $\hbar$ en la definición (7.8) de la entropía para la estadística clásica. Tan sólo el concepto de número de estados cuánticos discretos, inevitablemente unido con el hecho de que la constante cuántica sea diferente a cero, permite introducir un peso estadístico sin dimensiones y, con ello, definir la entropía como magnitud completamente unívoca.

Escribamos la definición de entropía en otra forma, expresándola directamente mediante la función distribución. De acuerdo con (6.4), el logaritmo de la función distribución de un subsistema tiene la forma

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n.$$

Dado el carácter lineal de esta expresión con relación a E_n , la magnitud

$$\ln w(\bar{E}) = \alpha + \beta \bar{E}$$

se puede escribir también como valor medio $\overline{\ln w(E_n)}$. Por consiguiente, la entropía $S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(\bar{E})$ (según (7.3)) se puede escribir en la forma

$$S = -\overline{\ln w(E_n)}, \quad (7.9)$$

es decir, se puede definir la entropía como igual al valor medio (cambiado de signo) del logaritmo de la función de distribución del subsistema. Por definición de valor medio tenemos:

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n; \quad (7.10)$$

esta expresión se puede escribir en forma general de igualdad entre operadores que no depende de la elección del sistema de funciones de onda mediante las cuales se definen los elementos de la matriz estadística *:

$$S = -\text{Tr}(\hat{w} \ln \hat{w}). \quad (7.11)$$

De manera análoga, en la estadística clásica la definición de entropía se puede escribir en la forma

$$S = -\overline{\ln[(2\pi\hbar)^s \varrho]} = -\int \varrho \ln[(2\pi\hbar)^s \varrho] dp dq. \quad (7.12)$$

* El operador $\ln \hat{w}$, de acuerdo con las reglas generales, debe entenderse como el operador cuyos valores propios son iguales a los logaritmos de los valores propios del operador $\hat{w}$ y cuyas funciones propias coinciden con las funciones propias de este último.

Volvamos ahora al caso de un sistema considerado como un todo y sean $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2 \dots$ los pesos estadísticos de sus diferentes subsistemas. Si cada uno de éstos puede encontrarse en uno de los $\Delta\Gamma_a$ estados cuánticos, a ello corresponden, evidentemente,

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \quad (7.13)$$

estados diferentes del sistema en conjunto. Esta magnitud se llama *peso estadístico del sistema aislado*, y su logaritmo, entropía, S , del mismo. Es claro que

$$S = \sum_a S_a, \quad (7.14)$$

es decir, la entropía así definida es una magnitud aditiva: la entropía de un sistema compuesto es igual a la suma de las entropías de sus partes.

Para comprender de una manera clara el método seguido para definir la entropía, es importante tener en cuenta la circunstancia siguiente. Es posible definir la entropía de un sistema aislado (cuya energía total representaremos por E_0), que se encuentra en equilibrio estadístico completo, directamente, sin proceder a la descomposición del sistema en subsistemas. Para ello imaginemos que el sistema considerado es, en realidad, tan sólo una pequeña parte de un cierto sistema imaginario muy grande (al que se llama, desde este punto de vista, *termostato* o *baño térmico*). Se supone que el termostato se encuentra en un estado de equilibrio completo y precisamente tal que la energía media de nuestro sistema (que es ahora un subsistema, no aislado, del termostato) coincide precisamente con el valor real de la energía E_0 . Podemos entonces atribuir de manera formal al sistema considerado una función distribución de igual manera que para cada uno de sus subsistemas, y mediante esta distribución cabe entonces definir su peso estadístico, $\Delta\Gamma$, y con él también la entropía directamente, de acuerdo con las mismas fórmulas (7.3-7.12) que utilizamos para los subsistemas. Es claro que la existencia del termostato no influye en absoluto sobre las propiedades estadísticas de las pequeñas partes individuales (subsistemas) de nuestro sistema, partes que en cualquier caso no están aisladas y se encuentran en equilibrio con las restantes partes de aquél. Por consiguiente, la existencia del termostato no modifica los pesos estadísticos $\Delta\Gamma_a$ de estas partes y el peso estadístico que acabamos de definir por el método indicado coincidirá con el antes definido en forma de producto (7.13).

Hasta aquí hemos supuesto que el sistema aislado se encuentra en equilibrio estadístico completo. Es necesario ahora generalizar las definiciones dadas para incluir los sistemas que se encuentran en estados macroscópicos cualesquiera (equilibrios incompletos).

Supongamos para ello que el sistema se encuentra en un cierto equilibrio incompleto y considerémoslo durante intervalos de tiempo Δt que son pequeños comparados con el tiempo de relajación del equilibrio completo. Entonces, para definir

la entropía deberemos proceder de la siguiente manera. Dividamos mentalmente el sistema en partes tan pequeñas que sus tiempos de relajación propios resulten ser pequeños comparados con los intervalos de tiempo Δt (recordemos que el tiempo de relajación disminuye en general al disminuir las dimensiones del sistema). Es posible considerar que tales subsistemas se encuentran durante los tiempos Δt en algunos de sus estados particulares de equilibrio, estados que se describen por determinadas funciones distribución. Por ello, cabe aplicarles la definición anterior de pesos estadísticos $\Delta \Gamma_a$ y, de esta manera, calcular sus entropías S_a . El peso estadístico $\Delta \Gamma$ de todo el sistema se define luego como igual al producto (7.13) y, de acuerdo con esto, la entropía S se define como suma de las entropías S_a .

Hay que subrayar, sin embargo, que la entropía de un sistema que no se encuentra en equilibrio, y definida de esta manera como suma de las entropías de sus partes (que satisfacen la condición antes impuesta), no se puede calcular ahora acudiendo al concepto de termostato, sin descomponer el sistema en partes. Al mismo tiempo esta definición es del todo unívoca, en el sentido de que la ulterior descomposición de los subsistemas en partes todavía más pequeñas no modifica los valores de la entropía, ya que cada subsistema se encuentra, ya de suyo, en su propio equilibrio « completo ».

Hay que llamar la atención, en particular, sobre el papel del tiempo en la definición de la entropía. La entropía es una magnitud que caracteriza las propiedades medias del cuerpo al cabo de un cierto intervalo de tiempo Δt distinto de cero. Dado Δt , para definir S debemos descomponer mentalmente el cuerpo en partes tan pequeñas que sus tiempos propios de relajación sean pequeños comparados con Δt . Puesto que, al mismo tiempo, estas partes deben ser de suyo macroscópicas, es claro que para intervalos de tiempo Δt demasiado pequeños el concepto de entropía pierde por completo su sentido; en particular, es imposible hablar de sus valores instantáneos.

Dada así la definición completa de entropía, pasemos ahora a examinar las propiedades más importantes y el sentido físico fundamental de esta magnitud. Para esto hay que utilizar la distribución microcanónica, de acuerdo con la cual para representar las propiedades estadísticas de un sistema aislado es posible utilizar una función distribución de la forma (6.6)

$$dw = \text{const } \delta(E - E_0) \cdot \prod_a d\Gamma_a.$$

Aquí se puede interpretar $d\Gamma_a$ como diferencial de una función $\Gamma_a(E_a)$ que representa el número de estados cuánticos del subsistema con energías menores o iguales que E_a ; escribiremos dw en la forma

$$dw = \text{const } \delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a. \quad (7.15)$$

El peso estadístico $d\Gamma_a$, por su propia definición, es función de la energía media

$\bar{E}_a$ del subsistema; lo mismo vale para $S_a = S_a(\bar{E}_a)$. Consideraremos ahora formalmente $\Delta\Gamma_a$ y S_a como funciones del valor real de la energía E_a (las mismas funciones precisamente que las que, en realidad, las ligan con $\bar{E}_a$). Podemos entonces substituir en (7.15) las derivadas $\frac{d\Gamma_a(E_a)}{dE_a}$ por las razones $\frac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a}$, donde $\Delta\Gamma_a$ es la función de E_a en el sentido indicado, y ΔE_a es el intervalo de valores de la energía correspondiente a Γ_a (también función de E_a). Finalmente, substituyendo $\Delta\Gamma_a$ por $e^{S_a(E_a)}$, se obtiene

$$dw = \text{const} \delta(E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \quad (7.16)$$

donde

$$S = \sum_a S_a(E_a)$$

es la entropía de todo el sistema aislado, entendida como función de los valores exactos de las energías de sus partes. El factor e^S , en cuyo exponente aparece una magnitud aditiva, es una función rápidamente variable de las energías E_a . Comparada con esta función, la dependencia de la magnitud $\prod_a \Delta E_a$ con relación a las energías carece por completo de importancia y, por ello, con gran precisión se puede substituir (7.16) por la expresión

$$dw = \text{const} \delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_a. \quad (7.17)$$

Pero dw , expresada en forma proporcional al producto de las diferenciales de todas las dE_a , no es sino la probabilidad de que todos los subsistemas tengan energías pertenecientes a los intervalos dados, entre E_a y $E_a + dE_a$. Vemos de esta manera que dicha probabilidad viene determinada por la entropía del sistema como función de las energías de los subsistemas; el factor $\delta(E - E_0)$ garantiza la igualdad de la suma $E = \sum E_a$ con el valor dado E_0 de la energía del sistema. Esta propiedad de la entropía, conforme veremos más adelante, constituye la base de sus aplicaciones estadísticas.

Sabemos que los valores más probables de las energías E_a son sus valores medios $\bar{E}_a$. Esto significa que la función $S(E_1, E_2, \dots)$ debe tener para $E_a = \bar{E}_a$ el máximo valor posible (para el valor dado de la suma $\sum E_a = E_0$). Pero $\bar{E}_a$ son precisamente aquellos valores de las energías de los subsistemas que corresponden al equilibrio estadístico completo del sistema total. Llegamos así a la siguiente conclusión, que es de la mayor importancia: la entropía de un sistema aislado que se encuentra en un estado de equilibrio estadístico completo posee el máximo valor posible (para la energía dada del sistema).

Finalmente, señalaremos todavía una interesante interpretación de la función $S = S(E)$, es decir, de la entropía de un subsistema cualquiera o de un sistema aislado (en el último caso se supone que el sistema se encuentra en equilibrio completo,

como resultado de lo cual su entropía se puede expresar como función sólo de su energía total). El peso estadístico $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$, por su propia definición, es el número de niveles de energía correspondientes al intervalo ΔE que, en cierto modo, caracteriza la amplitud de la distribución de probabilidades en energía. Dividiendo ΔE por $\Delta\Gamma$, obtenemos, evidentemente, la distancia media entre niveles consecutivos en el intervalo dado (un entorno del valor E) del espectro energético del sistema considerado. Designando por $D(E)$ esta distancia, podemos escribir:

$$D(E) = \Delta E e^{-S(E)}. \quad (7.18)$$

La función $S(E)$ determina así el adensamiento de los niveles del espectro energético de un sistema macroscópico. Visto el carácter aditivo de la entropía, podemos decir que la distancia media entre niveles de un cuerpo macroscópico disminuye exponencialmente al aumentar sus dimensiones (es decir, el número de partículas que lo constituyen).

§ 8. La ley de crecimiento de la entropía

Si un sistema aislado no se encuentra en un estado de equilibrio estadístico, a medida que el tiempo transcurre cambiará su estado macroscópico hasta que el sistema alcance, en último término, un estado de equilibrio completo. Caracterizando cada estado macroscópico de un sistema por la distribución de energía entre sus diferentes subsistemas, podemos decir que la sucesión de estados por los que va pasando el sistema corresponde a una sucesión de distribuciones de la energía cada vez más probables. Este crecimiento de la probabilidad, en general, es extraordinariamente importante en virtud de su carácter exponencial puesto de manifiesto en el párrafo anterior. Vimos, en efecto, que la probabilidad se determina por la expresión e^S en cuyo exponente aparece una magnitud aditiva — la entropía del sistema. Podemos decir, por lo tanto, que los procesos que se desarrollan en un sistema aislado no en equilibrio ocurren de tal manera, que el sistema pasa continuamente de estados de entropía menor a otros de entropía mayor hasta que, finalmente, la entropía alcanza el valor máximo posible, que corresponde al equilibrio estadístico completo.

De esta manera, si en un cierto instante un sistema aislado se encuentra en un estado macroscópico de no equilibrio, la consecuencia más probable de ello en los instantes siguientes será un crecimiento monótono de la entropía del sistema. Esta es la llamada *ley de crecimiento de la entropía* o *segunda ley de la termodinámica*. Fue descubierta por R. CLAUSIUS, y su fundamentación estadística fue establecida por L. BOLTZMANN.

Al hablar de «la consecuencia más probable», hay que tener en cuenta que, en realidad, la probabilidad de la transición a estados con mayor entropía es una cantidad tan enormemente grande comparada con la probabilidad de cualquier

disminución apreciable de la misma, que, en general, esta última prácticamente jamás puede observarse en la naturaleza. Prescindiendo de las disminuciones de entropía ligadas con fluctuaciones del todo despreciables, podemos, por lo tanto, formular la ley de crecimiento de la entropía de la manera siguiente: si en un instante cualquiera la entropía de un sistema aislado es diferente de la máxima, en los instantes siguientes la entropía no disminuye — o aumenta, o, como caso límite, permanece constante.

No existe duda alguna de que las simples formulaciones expuestas corresponden a la realidad física; vienen confirmadas por todas nuestras observaciones cotidianas. Sin embargo, al considerar más atentamente la cuestión de la naturaleza física y del origen de estas leyes se ponen de manifiesto dificultades fundamentales hasta cierto punto todavía no superadas por el momento.

Ante todo, si intentamos aplicar la estadística al universo en conjunto, considerado como un sistema aislado único, tropezamos inmediatamente con una patente contradicción entre teoría y experiencia. Según los resultados de la estadística, el universo debiera encontrarse en un estado de equilibrio estadístico completo. Más exactamente, debería encontrarse en equilibrio cualquier región del mismo por grande que sea, pero finita, cuyo tiempo de relajación es, en cualquier caso, finito. La experiencia cotidiana, en cambio, nos dice que las propiedades de la naturaleza no tienen nada en común con las propiedades de un sistema en equilibrio, y los datos astronómicos prueban que lo mismo vale también para toda la colosal región de universo accesible a nuestra observación.

Cabría intentar soslayar esta contradicción suponiendo que la parte del universo observada por nosotros no es sino una grandiosa fluctuación en un sistema que se encuentra en equilibrio como un todo. El hecho de que hayamos conseguido observar esta colosal fluctuación se podría explicar admitiendo que precisamente la existencia de dicha fluctuación es la condición necesaria para la existencia de un observador (es decir, la condición que hace posible el desarrollo biológico de los organismos). Este argumento, sin embargo, no resiste a la menor crítica, puesto que la probabilidad de una fluctuación sería incomparablemente mayor, en, digamos, el volumen de sólo el sistema solar, y ello en cualquier caso sería ya suficiente para asegurar la posibilidad de existencia de un observador.

La salida a la contradicción que así se plantea hay que buscarla en la teoría general de la relatividad. En efecto, al considerar grandes regiones del universo comienzan a representar un importante papel los campos gravitatorios que en ellas existen. Como es sabido, según la teoría general de la relatividad, estos últimos no son sino variaciones de la métrica espacio-temporal que se representa por el tensor métrico g_{ik} . Al estudiar las propiedades estadísticas de los cuerpos, las propiedades métricas del espacio-tiempo se pueden considerar, en cierto sentido, como « condiciones exteriores » en las que se encuentran estos cuerpos. Pero la afirmación de que un sistema aislado debe pasar, al cabo de un tiempo suficientemente largo, a un estado de equilibrio se refiere, claro está, tan sólo a un sistema que se encuentra en condiciones exteriores estacionarias. Pero el tensor métrico g_{ik} , en

general, es función no solamente de las coordenadas, sino también del tiempo, de modo que en el presente caso las « condiciones exteriores » no son en modo alguno estacionarias. En todo esto es esencial el hecho de que el campo gravitatorio no se puede incluir, él, en la composición del sistema aislado, dado que, de hacerlo, se reducirían a una identidad las leyes de conservación que son, conforme se vio, el fundamento de la estadística. Gracias a esto, en la teoría general de la relatividad el universo como un todo debe considerarse, no como un sistema aislado, sino como un sistema que se encuentra en un campo gravitatorio variable; la aplicación de la ley de crecimiento de la entropía no conduce entonces a la conclusión de que el equilibrio estadístico sea inevitable.

Así, pues, en la parte expuesta de la cuestión que plantea el universo como un todo son claras las raíces físicas de las aparentes contradicciones. Sin embargo, existen todavía otras dificultades en el entendimiento de la naturaleza física de la ley de crecimiento de la entropía.

Como es sabido, la mecánica clásica es de suyo completamente simétrica en relación con ambos sentidos del tiempo. Las ecuaciones de la mecánica se conservan invariables al substituir el tiempo t por $-t$; por ello, si estas ecuaciones permiten un cierto movimiento, también permiten el movimiento directamente opuesto, movimiento en el cual el sistema mecánico pasa por exactamente las mismas configuraciones en orden inverso. Es claro que esta simetría debe conservarse también en la estadística basada en la mecánica clásica. Por ello, si es posible un cierto proceso acompañado de crecimiento de la entropía de un sistema macroscópico aislado, debe ser también posible el proceso inverso, en el que la entropía del sistema disminuye. La formulación antes presentada de la ley de crecimiento de la entropía no contradice de por sí esta simetría, ya que en ella se trata solamente de la consecuencia más probable del estado descrito macroscópicamente. Con otras palabras, si se da un cierto estado macroscópico de equilibrio, la ley de crecimiento de la entropía afirma solamente que de todos los estados microscópicos que satisfacen la descripción macroscópica dada, la enorme mayoría conduce a un crecimiento de la entropía en los instantes siguientes.

Sin embargo, surge la contradicción si se atiende a otro aspecto de esta cuestión. Al formular la ley de crecimiento de la entropía, hablábamos de la consecuencia más probable de un estado macroscópico dado en un cierto instante. Pero este estado debería proceder, él, de ciertos otros estados como resultado de los procesos que ocurren en la naturaleza. La simetría con relación a los dos sentidos del tiempo significa entonces que en cualquier estado macroscópico, arbitrariamente elegido en un cierto instante $t = t_0$, de un sistema aislado cabe afirmar, no solamente que la consecuencia del mismo enormemente más probable para $t > t_0$ es un aumento de la entropía, sino también que es enormemente probable que dicho estado proceda de estados con mayor entropía; con otras palabras, la existencia de un mínimo de la entropía, como función del tiempo, en el instante $t = t_0$ debe ser algo extraordinariamente probable siendo dicho instante aquél en que hemos elegido arbitrariamente el estado macroscópico.

Pero una tal afirmación, claro está, en modo alguno equivale a la ley de crecimiento de la entropía, según la cual en todos los sistemas aislados que realmente se presentan en la naturaleza la entropía nunca disminuye (prescindiendo de fluctuaciones completamente despreciables). Y es precisamente esta formulación general de la ley de crecimiento de la entropía la que se ve completamente confirmada por todos los fenómenos que ocurren en la naturaleza. Hay que subrayar que de ninguna manera equivale a la formulación dada al principio de este párrafo, como podría parecer. Para obtener una formulación a partir de la otra, habría que introducir el concepto de un observador que artificialmente ha « preparado » en cierto instante un sistema aislado, de modo que la cuestión acerca del comportamiento anterior se desvanezca por completo; una tal relación de las leyes físicas con las propiedades del observador es, claro está, totalmente inadmisibile.

No está claro actualmente si la ley de crecimiento de la entropía así reformulada puede o no deducirse partiendo de la mecánica clásica. Observemos que, en virtud de la invariancia de las ecuaciones de la mecánica clásica respecto del cambio de signo del tiempo, sólo puede tratarse de deducir una variación monótona de la entropía. Para obtener la ley de su crecimiento monótono deberíamos definir el futuro como aquel sentido del tiempo en el que se produce un crecimiento de la entropía. Con ello se plantearía aun el problema de demostrar la identidad de esta definición del futuro y del pasado con sus definiciones en mecánica cuántica (véase a continuación).

Más natural es pensar que el origen de la ley de crecimiento de la entropía, en la formulación general indicada, está ligado con efectos cuánticos.

Como es sabido, la ecuación fundamental de la mecánica cuántica — la ecuación de Schrödinger — es de suyo simétrica con relación al cambio de signo del tiempo (con la condición de cambiar a la vez la función de onda Ψ por la Ψ^*). Esto significa que si en un cierto instante $t = t_1$ se da la función de onda $\Psi = \Psi(t_1)$, y si de acuerdo con la condición de Schrödinger, en otro instante $t = t_2$ debe pasar a ser igual a $\Psi(t_2)$, la transición de $\Psi(t_1)$ a $\Psi(t_2)$ es reversible; con otras palabras, si en el instante inicial $t = t_1$ fuera $\Psi = \Psi^*(t_2)$, en el instante $t = t_2$ será $\Psi = \Psi^*(t_1)$.

Sin embargo, a pesar de esta simetría, la mecánica cuántica contiene en realidad de manera esencial la no equivalencia de los dos sentidos del tiempo. Esta no equivalencia resulta del proceso, fundamental para la mecánica cuántica, de la interacción del objeto cuántico con un sistema que obedece con un grado de precisión suficiente a la mecánica clásica. En efecto, si ocurren sucesivamente dos procesos de interacción con el objeto cuántico dado (los llamaremos A y B), es posible afirmar con sentido que la probabilidad de un resultado cualquiera del proceso B se determina por el resultado del proceso A tan sólo en el caso en que el proceso A tuvo lugar antes que el proceso B †.

Así, pues, en la mecánica cuántica se tiene una no equivalencia física entre ambos sentidos del tiempo y, posiblemente, la expresión « macroscópica » de este

† Véase también *Mecánica cuántica*, § 7.

hecho es precisamente la ley de crecimiento de la entropía. Sin embargo, hasta ahora no se ha conseguido de manera convincente establecer esta relación y demostrar que en efecto tiene lugar. Si el origen de la ley de crecimiento de la entropía es efectivamente éste, debe existir una desigualdad, que contiene la constante cuántica $\hbar$, que garantiza la validez de dicha ley y se cumple en el mundo real (muy probablemente, con un amplio margen).

Resumiendo, repitamos una vez más la formulación general de la ley de crecimiento de la entropía: en todos los sistemas aislados que existen en la naturaleza la entropía jamás disminuye — o aumenta, o, en el caso límite, se conserva constante. En correspondencia con estas dos posibilidades, todos los procesos que ocurren en los cuerpos macroscópicos se suelen clasificar en *irreversibles* y *reversibles*. Se entiende por irreversibles los procesos que van acompañados de un crecimiento de la entropía de todo el sistema aislado; los procesos que serían su repetición en orden inverso no pueden ocurrir, ya que de lo contrario la entropía tendría que disminuir. En cambio, se califican de reversibles los procesos en los que la entropía del sistema aislado se mantiene constante *, los cuales, por consiguiente, pueden ocurrir también en sentido contrario. Un proceso rigurosamente reversible es, claro está, un caso límite ideal; los procesos que realmente ocurren en la naturaleza pueden ser reversibles tan sólo dentro de un mayor o menor grado de precisión.

CAPÍTULO 2

MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

§ 9. Temperatura

Las magnitudes físicas que caracterizan los estados macroscópicos de los cuerpos se llaman *magnitudes termodinámicas*. Entre estas magnitudes hay algunas que, además de su sentido termodinámico, poseen también un sentido puramente mecánico; tales son, por ejemplo, la energía y el volumen. Existe, sin embargo, otro tipo de magnitudes que aparecen precisamente como resultado de leyes puramente estadísticas y que carecen por completo de sentido al aplicarlas a sistemas no macroscópicos; tal es, por ejemplo, la entropía.

En lo que sigue deduciremos toda una serie de relaciones entre las magnitudes termodinámicas que se cumplen con independencia de cuales sean precisamente los cuerpos a que se refieren dichas magnitudes. Estas relaciones se califican de termodinámicas.

Al utilizar las magnitudes termodinámicas, por lo general, carecen de interés las insignificantes fluctuaciones que experimentan. De acuerdo con esto, prescindiremos por completo de tales fluctuaciones, considerando las magnitudes termodinámicas como magnitudes que varían solamente al cambiar el estado macroscópico del cuerpo *.

Consideremos dos cuerpos que se encuentran en equilibrio térmico el uno con el otro y de forma que ambos cuerpos juntos constituyen un sistema aislado. La entropía S de este sistema posee entonces el mayor valor posible (para la energía dada E del mismo). La energía E es suma de las energías E_1 y E_2 en cada uno de los cuerpos: $E = E_1 + E_2$. Lo mismo vale para la entropía S del sistema, siendo la entropía de cada uno de los cuerpos función de la energía del propio cuerpo: $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Dado que $E_2 = E - E_1$, donde E es una constante, S es en realidad función de una sola variable independiente y la condición necesaria de máximo se puede escribir en la forma

* Las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas se estudiarán en el capítulo 12 dedicado especialmente a ellas.

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$

de donde

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

Esta conclusión se generaliza sin dificultad al caso de un número arbitrario de cuerpos que se encuentran en equilibrio entre sí.

Así, pues, si un sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, la derivada de la entropía respecto de la energía es la misma para todas sus partes, es decir, es constante en todo el sistema. La magnitud igual al valor recíproco de la derivada de la entropía S del cuerpo respecto de su energía E se llama *temperatura absoluta*, o simplemente temperatura T :

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (9.1)$$

Las temperaturas de los cuerpos que se encuentran en equilibrio entre sí son, por consiguiente, iguales: $T_1 = T_2$.

Al igual que la entropía, la temperatura es, evidentemente, una magnitud de carácter puramente estadístico que tiene sentido exclusivamente para los cuerpos macroscópicos.

Consideremos ahora dos cuerpos que juntos constituyen un sistema aislado, pero que no se encuentran en equilibrio entre sí. Sus temperaturas T_1 y T_2 son diferentes. A medida que el tiempo transcurre, se establecerá el equilibrio entre ellos, con lo cual sus temperaturas se irán igualando gradualmente. Su entropía total $S = S_1 + S_2$ deberá crecer con ello, es decir, su derivada respecto del tiempo es positiva:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Dado que la energía total se conserva, se tendrá

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0,$$

de modo que

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Supongamos que la temperatura del segundo cuerpo es mayor que la temperatura del primero ($T_2 > T_1$). Entonces

$$\frac{dE_1}{dt} > 0$$

(y de acuerdo con esto $\frac{dE_2}{dt} < 0$). Con otras palabras, la energía del segundo cuerpo disminuye y la energía del primero aumenta. Esta propiedad de la temperatura puede formularse así: la energía pasa de los cuerpos con más alta temperatura a los cuerpos con temperatura más baja.

La entropía S es una magnitud sin dimensiones. Por ello, de la definición (9.1) se sigue que la temperatura tiene las dimensiones de la energía y puede, por lo tanto, medirse en unidades de energía, por ejemplo, en ergios. Sin embargo, el ergio resulta en los casos ordinarios una cantidad demasiado grande y en la práctica se suele medir la temperatura en ciertas unidades especiales, llamadas *grados Kelvin* o, simplemente, *grados*. El coeficiente para pasar de grados a ergios, es decir, el número de ergios en un grado, se llama *constante de Boltzmann* y se designa de ordinario con la letra k ; es igual a *

$$k = 1,380 \times 10^{-16} \text{ erg/grado}$$

Convendremos en que, en lo que sigue, la temperatura se supondrá medida en unidades energéticas en todas las fórmulas. Para pasar en los cálculos numéricos a la temperatura medida en grados, basta substituir T por kT . El constante uso del factor k , cuya única finalidad consiste en recordar que se trata de las unidades ordinarias de medida de la temperatura, no haría sino recargar las fórmulas.

Si se utiliza la temperatura en grados, para evitar la aparición de la constante k en las relaciones termodinámicas generales se suele introducir este factor también en la definición de la entropía, escribiendo

$$S = k \ln \Delta\Gamma \quad (9.2)$$

en vez de (7.7). Entonces la fórmula (9.1) que define la temperatura, y con ella también todas las relaciones termodinámicas que se obtendrán más adelante en este capítulo, no cambian al pasar a grados.

* Como referencia daremos también el coeficiente de cambio de grados a electrón-voltios:

1 eV = 11606 grados.

Así, pues, la regla para pasar a grados consiste en substituir en las fórmulas

$$T \rightarrow kT, \quad S \rightarrow \frac{S}{k} \quad (9.3)$$

§ 10. Movimiento macroscópico

A diferencia del movimiento microscópico de las moléculas, se llama *movimiento macroscópico* aquél en que toman parte como un todo las componentes individuales macroscópicas del cuerpo. Examinemos la cuestión de si es posible el movimiento macroscópico en un estado de equilibrio termodinámico.

Dividamos el cuerpo en un gran número de partes pequeñas (pero macroscópicas), y sean M_a , E_a , $\mathbf{P}_a$ la masa, la energía y el impulso de la a -ésima parte. La entropía S_a de cada parte es función de su energía interna, es decir, de la diferencia entre su energía total E_a y la energía cinética $\mathbf{P}_a^2/2M_a$ de su movimiento macroscópico *. Por consiguiente, la energía total del cuerpo se puede escribir en la forma

$$S = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{\mathbf{P}_a^2}{2M_a} \right). \quad (10.1)$$

Supondremos que el cuerpo está aislado. Entonces, junto con la energía se conservan el impulso total y el momento cinético total del mismo:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a] = \text{const}. \quad (10.2)$$

($\mathbf{r}_a$ son los vectores posición de las partes del cuerpo). En un estado de equilibrio, la entropía total del cuerpo, S , como función de los impulsos $\mathbf{P}_a$, posee un máximo con las condiciones suplementarias (10.2). Siguiendo el conocido método de los factores indeterminados de Lagrange, se encuentran las condiciones para la existencia del máximo igualando a cero las derivadas respecto de $\mathbf{P}_a$ de la suma

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a} \cdot \mathbf{P}_a + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a)\}, \quad (10.3)$$

donde $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ son vectores constantes. La derivación de S_a respecto de $\mathbf{P}_a$ **, dará, en virtud de la definición de temperatura:

* El hecho de que la entropía de un cuerpo es función solamente de su energía interna se sigue inmediatamente del principio de relatividad de Galileo; el número de estados cuánticos, y, por consiguiente, también el peso estadístico (cuyo logaritmo es igual a la entropía) deben ser iguales en todos los sistemas inerciales de referencia, en particular, también en aquél en que el cuerpo se encuentra en reposo.

** Por derivada respecto de un vector hay que entender el vector cuyas componentes son iguales a las derivadas respecto de las componentes del vector con relación al cual se deriva.

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right) = - \frac{\mathbf{P}_a}{M_a} \frac{1}{T} = - \frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a/M_a$ es la velocidad de la a -ésima parte del cuerpo). Por ello, derivando (10.3), encontraremos:

$$-\frac{\mathbf{v}_a}{T} + \mathbf{a} + (\mathbf{b} \times \mathbf{r}_a) = 0.$$

o bien

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}_a) \quad (10.4)$$

donde $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\mathbf{\Omega} = T\mathbf{b}$ son vectores constantes.

El resultado obtenido posee un sentido físico sencillo. Si las velocidades de todas las partes del cuerpo se determinan por la fórmula (10.4) con los mismos vectores $\mathbf{u}$ y $\mathbf{\Omega}$ para todas ellas, esto significa que se trata de un movimiento de translación del cuerpo como un todo con velocidad constante $\mathbf{u}$ y de su rotación como un todo con velocidad angular constante $\mathbf{\Omega}$. Llegamos así a un importante resultado: en el equilibrio termodinámico, un sistema aislado puede efectuar solamente un movimiento de translación y de rotación uniforme como un todo; no es posible ningún movimiento macroscópico interno en un estado de equilibrio.

En lo que sigue consideraremos de ordinario cuerpos en reposo; de acuerdo con esto, la energía E representará la energía interna del cuerpo.

Hasta aquí hemos utilizado solamente la condición necesaria para que la entropía sea máxima considerada como función de los impulsos, pero no la condición suficiente que se impone a sus derivadas segundas. Es fácil ver que esta última conduce a la conclusión muy importante de que la temperatura sólo puede ser positiva: $T > 0^*$. Para ello ni tan sólo es necesario calcular de hecho las derivadas segundas, sino que basta el siguiente razonamiento.

Consideremos un cuerpo aislado en reposo como un todo. Si la temperatura fuera negativa, la entropía crecería al disminuir su argumento. Debido a la tendencia de la entropía a aumentar, el cuerpo tendería a descomponerse espontáneamente en partes que se separarían unas de otras (con impulso total $\Sigma \mathbf{P}_a = 0$), de modo que el argumento de cada una de las S_a en la suma (10.1) tome el menor valor posible. Con otras palabras, para $T < 0$ sería absolutamente imposible la existencia de cuerpos en equilibrio.

Sin embargo, hagamos notar ya aquí el siguiente hecho. Aunque la temperatura del cuerpo o de una cualquiera de sus partes no puede nunca ser negativa, pueden resultar posibles ciertos equilibrios incompletos tales que en ellos sea negativa la temperatura correspondiente a determinada parte de los grados de libertad del cuerpo (para pormenores acerca de esto, véase § 71).

* La temperatura $T = 0$ (el cero absoluto) se encuentra en la escala de Celsius a $-273,15^\circ \text{C}$.

§ 11. El proceso adiabático

Entre los diferentes tipos de influencias exteriores que experimenta un cuerpo, forman un grupo particular las que conducen a un cambio de las condiciones externas en que se encuentra el mismo. Por condiciones externas entendemos en sentido amplio los diferentes campos exteriores. Prácticamente, el papel de condiciones externas lo representa casi siempre el volumen dado del cuerpo. También este caso se puede considerar, en cierto sentido, como un tipo especial de campo exterior, ya que las paredes que limitan el volumen equivalen, por su acción, a una barrera potencial que impide que las moléculas del cuerpo escapen al exterior.

Si el cuerpo no está sometido a ninguna otra acción salvo el cambio de las condiciones exteriores, se dice de él que se encuentra *térmicamente aislado*. Hay que subrayar que aunque un cuerpo aislado térmicamente no se encuentra en interacción directa con ningún otro cuerpo, no está, en general, aislado y su energía puede cambiar con el tiempo.

Desde un punto de vista puramente mecánico, el aislamiento térmico de un cuerpo difiere del de un cuerpo aislado tan sólo en que, debido a la existencia de un campo exterior variable, su función de Hamilton (la energía) depende explícitamente del tiempo: $E = E(p, q, t)$. Si el cuerpo se encontrara también en interacción directa con otros cuerpos, no poseería por sí solo una función de Hamilton, ya que la interacción dependería, no de las coordenadas de las moléculas del cuerpo dado únicamente, sino también de las coordenadas de las moléculas de los otros cuerpos.

Esta circunstancia conduce a que la ley de crecimiento de la entropía resulte válida, no solamente para los sistemas aislados, sino también para los cuerpos térmicamente aislados. En efecto, consideramos aquí el campo exterior como una función dada de las coordenadas y del tiempo únicamente, prescindiendo, en particular, de la reacción del propio cuerpo sobre el campo. Con otras palabras, el campo es aquí un objeto puramente mecánico, no estadístico, y en este sentido cabe decir que su entropía es igual a cero. De aquí precisamente la proposición antes formulada.

Supongamos que el cuerpo está térmicamente aislado y que las condiciones exteriores en que se encuentra cambian con suficiente lentitud. Un proceso de este tipo se califica de *adiabático*. Demostremos que en un proceso adiabático la entropía del cuerpo se conserva invariable, es decir, que dicho proceso es reversible.

Caracterizaremos las condiciones exteriores por ciertos parámetros que son funciones dadas del tiempo. Supongamos, por ejemplo, que existe tan sólo uno de estos parámetros, que representaremos por la letra λ . La derivada de la entropía respecto del tiempo $\frac{dS}{dt}$ dependerá en cierto modo de la velocidad $\frac{d\lambda}{dt}$ de variación del parámetro λ . Dado que $\frac{d\lambda}{dt}$ es pequeña, podemos desarrollar $\frac{dS}{dt}$ en serie de potencias de $\frac{d\lambda}{dt}$. El término de orden cero de este desarrollo, que no contiene

$\frac{d\lambda}{dt}$, se anula, ya que si $\frac{d\lambda}{dt} = 0$, también $\frac{dS}{dt}$ debe ser igual a cero, puesto que la entropía de un sistema aislado que se encuentra en equilibrio termodinámico, ha de mantenerse invariable cuando las condiciones exteriores son constantes. Pero también el término de primer orden, proporcional a $\frac{d\lambda}{dt}$, debe anularse. En efecto, este término cambia de signo cuando cambia de signo $\frac{d\lambda}{dt}$, mientras que de acuerdo con la ley de crecimiento de la entropía, $\frac{dS}{dt}$ es siempre positiva. Se sigue de aquí que el desarrollo de $\frac{dS}{dt}$ comienza con términos de segundo orden, es decir, para pequeños valores de $\frac{d\lambda}{dt}$ tenemos:

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2,$$

de donde

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}.$$

Por consiguiente, cuando $\frac{d\lambda}{dt}$ tiende a cero, tiende también a cero $\frac{dS}{d\lambda}$, lo que demuestra la reversibilidad del proceso adiabático.

Subrayaremos que si bien un proceso adiabático es reversible, no todo proceso reversible es adiabático. La condición de reversibilidad de un proceso exige solamente la constancia de la entropía total del sistema aislado en conjunto, pero las entropías de sus diferentes partes igual pueden crecer que decrecer. En cambio, en un proceso adiabático se cumple una condición más fuerte — se mantiene constante también la entropía del cuerpo dado, que constituye de suyo únicamente una parte de un sistema aislado.

Hemos definido antes un proceso adiabático como un proceso suficientemente lento. De una manera más precisa podemos decir que las condiciones exteriores deben cambiar tan lentamente, que en cada instante sea posible considerar que el cuerpo se encuentra en el estado de equilibrio que corresponde a las condiciones exteriores que se tienen en dicho instante. Con otras palabras, el proceso debe ser

lento comparado con los procesos de establecimiento del equilibrio en el cuerpo dado *.

Deduzcamos una fórmula que permite calcular de manera puramente termodinámica diferentes valores medios. Para ello supongamos que en el cuerpo tiene lugar un proceso adiabático y determinemos la derivada $\frac{dE}{dt}$ de su energía respecto del tiempo. Por definición, la energía termodinámica es

$$E = \overline{E(p, q; \lambda)}$$

donde $E(p, q; \lambda)$ es la función de Hamilton del cuerpo que depende paramétricamente de λ . Como es sabido por mecánica, la derivada total de la función de Hamilton respecto del tiempo es igual a su derivada parcial respecto del mismo **:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t}.$$

En el presente caso $E(p, q; \lambda)$ depende explícitamente del tiempo a través de $\lambda(t)$, por lo que es posible escribir:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}.$$

Dado que la operación de promediar respecto de la distribución estadística y la operación de derivar respecto del tiempo, se pueden efectuar, evidentemente, en orden arbitrario, tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\overline{dE(p, q; \lambda)}}{dt} = \frac{\overline{\partial E(p, q; \lambda)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (11.1)$$

(la derivada $\frac{d\lambda}{dt}$ es una función dada del tiempo y puede sacarse fuera del signo de promedio).

* De hecho, esta condición puede resultar muy débil, ya que un proceso adiabático «lento» puede ser prácticamente bastante «rápido». Así, por ejemplo, en la expansión de un gas (digamos, en un cilindro con un émbolo móvil) la velocidad del émbolo debe ser pequeña tan sólo comparada con la velocidad del sonido en el gas, es decir, prácticamente puede ser muy grande.

En los cursos generales de física, la expansión (o la compresión) adiabática se define con frecuencia como «suficientemente rápida». Al hacerlo así, se piensa en otro aspecto de la cuestión — el proceso debe ocurrir con rapidez suficiente para que durante este tiempo el cuerpo no consiga entrar en intercambio térmico con el medio en torno—. De esta manera, se tiene en cuenta una condición que debe garantizar prácticamente el aislamiento térmico del cuerpo, y la condición de lentitud del proceso comparado con los procesos de establecimiento del equilibrio se supone, implícitamente, que se cumple.

** Véase *Mecánica*, § 40.

Es muy importante el que, gracias al carácter adiabático del proceso, el valor medio de la derivada $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ que aparece en (11.1) puede interpretarse como valor medio respecto de la distribución estadística que corresponde al equilibrio para un valor dado del parámetro λ , es decir, para las condiciones exteriores en el instante considerado.

La derivada $\frac{dE}{dt}$ se puede escribir también en otra forma considerando la magnitud termodinámica E como función de la entropía del cuerpo, S , y de los parámetros exteriores λ .

Dado que en un proceso adiabático la entropía S se conserva constante, tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \quad (11.2)$$

donde el subíndice S indica que la derivada se toma manteniendo S constante.

Comparando (11.1) con (11.2), encontramos:

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (11.3)$$

Esta es precisamente la fórmula buscada. Dicha fórmula permite calcular, siguiendo un método termodinámico, los valores medios (respecto de una distribución estadística de equilibrio) de las magnitudes de la forma $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$. Tales magnitudes se encuentran a cada paso en el estudio de las propiedades de los cuerpos macroscópicos, por lo que la fórmula (11.3) representa en estadística un papel muy importante. Entre ellas figuran el cálculo de diferentes fuerzas que actúan sobre un cuerpo (siendo los parámetros λ las coordenadas de una u otra parte del mismo; véase en el párrafo siguiente el caso de la presión), el cálculo del momento magnético o eléctrico de los cuerpos (caso en que los parámetros λ son la intensidad del campo magnético o del campo eléctrico), etc.

Todos los razonamientos que hemos desarrollado aquí para la mecánica clásica, valen también para la teoría cuántica, bastando únicamente introducir, en todos los puntos en que aparezca, en vez de la energía $E(p, q; \lambda)$, el hamiltoniano $\hat{H}$. La fórmula (11.3) se escribe entonces en la forma:

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \quad (11.4)$$

donde el trazo significa el promedio estadístico completo, que incluye automáticamente el promedio cuántico.

§ 12. La presión

La energía de un cuerpo E , en tanto que magnitud termodinámica, posee la propiedad aditiva; la energía del cuerpo es igual a la suma de las energías de sus diferentes partes (macroscópicas) *.

La misma propiedad posee también otra magnitud termodinámica fundamental — la entropía.

El carácter aditivo de la energía y de la entropía conduce al siguiente resultado, muy importante. Si el cuerpo se encuentra en equilibrio térmico, cabe afirmar que su entropía, para un valor dado de la energía (o la energía, para un valor dado de la entropía), depende solamente del *volumen* del cuerpo, pero no de su forma **. En efecto, el cambio de forma del cuerpo se puede representar como desplazamiento de diferentes partes del mismo, como consecuencia de lo cual la entropía y la energía, que son magnitudes aditivas, no varían. Se supone, claro está, que el cuerpo no se encuentra en un campo de fuerzas exterior, de modo que el desplazamiento de sus partes en el espacio no va ligado con una variación de sus energías.

Así, pues, el estado macroscópico de un cuerpo en reposo que se encuentra en equilibrio está determinado completamente por tan sólo dos magnitudes — por ejemplo, el volumen y la energía. Todas las demás magnitudes termodinámicas se pueden expresar como funciones de estas dos. Claro está, en virtud de esta dependencia mutua de las diferentes magnitudes termodinámicas, como variables independientes se pueden utilizar cualquier otro par de ellas.

Determinemos ahora la fuerza con que un cuerpo actúa sobre la frontera de su volumen. De acuerdo con fórmulas conocidas de la mecánica, la que actúa sobre un elemento de superficie ds es igual a

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

donde $E(p, q; \mathbf{r})$ es la energía del cuerpo como función de las coordenadas y de los impulsos de sus partes, y también del vector posición del elemento dado de superficie, que representa en este caso el papel de parámetro externo. Promediando esta igualdad y utilizando la fórmula (11.3), obtenemos:

* En tanto en cuanto prescindamos de las energías de interacción de estas partes; esto es imposible hacerlo si lo que nos interesa son precisamente aquellos fenómenos que están ligados con la existencia de superficies de separación entre diferentes cuerpos (al estudio de estos fenómenos se dedica el capítulo 15).

** Hay que mencionar que todo esto se aplica de hecho a los líquidos y a los gases, pero no a los sólidos. El cambio de forma (deformación) de un sólido exige la realización de un cierto trabajo, es decir, cambia con él la energía del cuerpo. Este hecho se debe a que el estado deformado de un cuerpo sólido es, en sentido estricto, un estado de equilibrio termodinámico (pero el tiempo de relajación para que se establezca el equilibrio completo es tan largo, que, en muchos aspectos, un cuerpo deformado se comporta como si estuviera en equilibrio).