

# Índice general

<b>Prólogo</b>	<b>v</b>
<b>1. Descripción estadística de los sistemas macroscópicos</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Descripciones macroscópica y microscópica . . . . .	4
1.3. Colectividades y fluctuaciones . . . . .	6
1.4. Ecuación de Liouville . . . . .	8
1.5. Soluciones estacionarias de la ecuación de Liouville . . . . .	12
1.6. Colectividad microcanónica . . . . .	13
1.7. Dependencia de $\Omega$ y $\Gamma$ respecto de la energía . . . . .	18
Problemas de autoevaluación . . . . .	22
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	24
<b>2. Conexión entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica</b>	<b>29</b>
2.1. Calor y trabajo . . . . .	29
2.2. Procesos cuasiestáticos . . . . .	31
2.3. Reversibilidad e irreversibilidad . . . . .	33
2.4. Invariancia adiabática del volumen fásico . . . . .	36
2.5. Entropía y temperatura absoluta . . . . .	38
2.6. Aditividad de la entropía . . . . .	42
2.7. Interacción general . . . . .	48
2.8. El gas monoatómico ideal. Paradoja de Gibbs . . . . .	50
2.9. Definición correcta de la entropía . . . . .	53
Problemas de autoevaluación . . . . .	57
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	58
<b>3. Colectividad canónica</b>	<b>63</b>
3.1. Colectividad canónica . . . . .	63
3.2. Función de partición y cálculo de valores medios . . . . .	67
3.3. Conexión con la termodinámica . . . . .	70
3.4. Gas ideal monoatómico . . . . .	75
3.5. Teorema de equipartición generalizado . . . . .	78
3.6. Aplicaciones sencillas del teorema de equipartición . . . . .	80

Problemas de autoevaluación . . . . .	83
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	87
<b>4. Sistemas ideales en Mecánica Estadística clásica</b>	<b>97</b>
4.1. Introducción . . . . .	97
4.2. Distribución de velocidades de Maxwell . . . . .	97
4.3. Otras distribuciones y valores medios . . . . .	100
4.4. Número de choques contra una superficie y efusión . . . . .	104
4.5. Interpretación cinética de la presión . . . . .	108
4.6. Teoría clásica del paramagnetismo . . . . .	111
Problemas de autoevaluación . . . . .	115
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	117
<b>5. Gases reales en Mecánica Estadística clásica</b>	<b>123</b>
5.1. Introducción . . . . .	123
5.2. Función de partición configuracional . . . . .	124
5.3. Desarrollo en la densidad . . . . .	127
5.4. Segundo coeficiente del virial. Ecuación de Van der Waals . . . . .	132
Problemas de autoevaluación . . . . .	138
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	141
<b>6. Colectividad canónica generalizada</b>	<b>147</b>
6.1. Colectividad canónica generalizada . . . . .	147
6.2. Cálculo de valores medios y fluctuaciones . . . . .	151
6.3. Relación entre la distribución gran canónica y la termodinámica . . . . .	153
Problemas de autoevaluación . . . . .	160
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	162
<b>7. Fundamentos de la Mecánica Estadística Cuántica</b>	<b>169</b>
7.1. Introducción . . . . .	169
7.2. Partículas idénticas en Mecánica Cuántica . . . . .	169
7.3. La colectividad microcanónica . . . . .	171
7.4. Colectividades canónica y canónica generalizada . . . . .	174
7.5. Función de partición de un gas cuántico ideal . . . . .	178
7.6. Estadísticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein . . . . .	183
7.7. El límite clásico: la estadística de Maxwell – Boltzmann . . . . .	187
7.8. Gas ideal monoatómico en el límite clásico . . . . .	190
7.9. Validez de la aproximación clásica . . . . .	193
7.10. Estudio de los grados internos de libertad . . . . .	195
7.11. Movimiento de rotación . . . . .	197
7.12. Movimiento de vibración . . . . .	200
7.13. Movimiento electrónico . . . . .	204
7.14. Gas débilmente degenerado . . . . .	206
Problemas de autoevaluación . . . . .	211
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	215

<b>8. Gases de Fermi-Dirac y Bose-Einstein degenerados</b>	<b>227</b>
8.1. Gas de Fermi degenerado. El gas de electrones . . . . .	227
8.2. Cálculo de la energía de Fermi . . . . .	230
8.3. Capacidad calorífica del gas de electrones . . . . .	234
8.4. Gas de Bose degenerado. Condensación de Bose-Einstein . . . . .	238
8.5. Propiedades del gas de Bose para $T < T_0$ . . . . .	243
Problemas de autoevaluación . . . . .	250
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	256
<b>9. Estudio estadístico del magnetismo</b>	<b>271</b>
9.1. Introducción . . . . .	271
9.2. Modelo de sustancia paramagnética . . . . .	271
9.3. Cálculo de la imanación . . . . .	275
9.4. Propiedades termodinámicas de los sistemas paramagnéticos . . . . .	280
9.5. Temperaturas absolutas negativas . . . . .	285
9.6. Ferromagnetismo . . . . .	289
Problemas de autoevaluación . . . . .	296
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	301
<b>10. Radiación electromagnética y sólidos</b>	<b>313</b>
10.1. Introducción . . . . .	313
10.2. Radiación electromagnética y fotones . . . . .	314
10.3. Distribución de Planck . . . . .	318
10.4. Propiedades termodinámicas de la radiación del cuerpo negro . . . . .	322
10.5. Estudio de la radiación emitida por un cuerpo . . . . .	324
10.6. Leyes de Lambert y de Stefan-Boltzmann . . . . .	328
10.7. Propiedades de los sólidos . . . . .	331
10.8. El modelo de Einstein . . . . .	334
10.9. Movimiento vibracional de un sólido elástico . . . . .	336
10.10 El modelo de Debye . . . . .	340
10.11 El gas de fonones . . . . .	348
Problemas de autoevaluación . . . . .	351
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	355
<b>11. Introducción a la Teoría Cinética</b>	<b>369</b>
11.1. Introducción . . . . .	369
11.2. Frecuencia de colisión y recorrido libre medio . . . . .	370
11.3. Sección eficaz de dispersión . . . . .	373
11.4. Coeficientes de transporte . . . . .	377
11.5. Conductividad térmica . . . . .	378
11.6. Viscosidad . . . . .	383
11.7. Autodifusión . . . . .	387
11.8. Conductividad eléctrica . . . . .	389
11.9. La función de distribución . . . . .	392
11.10 Cálculo del recorrido libre medio . . . . .	396

11.11 Ecuación de balance para la función de distribución . . . . .	400
11.12 Aproximación del tiempo de relajación . . . . .	404
11.13 Cálculo de flujos cinéticos mediante la función de distribución . . . . .	408
11.14 Cálculo del coeficiente de viscosidad tangencial . . . . .	413
Problemas de autoevaluación . . . . .	417
Solución de los problemas de autoevaluación . . . . .	421
<b>A. Algunas nociones de Estadística Teórica</b>	<b>435</b>
A.1. Concepto de probabilidad . . . . .	435
A.2. Variables aleatorias o estocásticas . . . . .	439
A.3. Valores medios de variables aleatorias . . . . .	440
A.4. Variables aleatorias continuas . . . . .	442
A.5. Desigualdad de Chebyshev . . . . .	443
A.6. Estudio de la distribución binomial . . . . .	445
A.7. La distribución binomial para N grande . . . . .	447
A.8. Paso a una distribución continua . . . . .	451
A.9. La distribución de Gauss . . . . .	452
A.10. Fórmula de Stirling . . . . .	454
A.11. Algunas integrales comunes en Mecánica Estadística . . . . .	455
<b>B. Estados estacionarios de una partícula en un recinto</b>	<b>457</b>
<b>C. Constantes físicas</b>	<b>463</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>465</b>
<b>Índice de Materias</b>	<b>467</b>

## Capítulo 2

# Conexión entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica

---

### 2.1. Calor y trabajo

Consideremos dos sistemas  $A$  y  $A'$  inicialmente en equilibrio. Y vamos a poner estos dos sistemas en contacto de forma que puedan interactuar entre ellos, intercambiando energía, pero de tal modo que ambos sistemas considerados conjuntamente constituyan un sistema aislado. Empleando un lenguaje termodinámico cada sistema constituye el entorno del otro. Macroscópicamente sabemos que este intercambio de energía puede efectuarse de dos maneras distintas: en forma de *calor* y en forma de *trabajo*. Lo que pretendemos en este apartado es profundizar un poco sobre estas ideas a escala microscópica.

Diremos que la interacción entre  $A$  y  $A'$  es *puramente térmica* si los parámetros externos de ambos sistemas permanecen fijos durante la interacción.

Si conocemos  $\rho(q, p)$  para cada sistema  $A$  y  $A'$  antes de la interacción y después de ella, podemos calcular la variación de la energía media de cada sistema  $\Delta\bar{E}$  y  $\Delta\bar{E}'$ . Como el sistema  $A$  y  $A'$  está aislado, se deduce que la suma de las energías  $E + E'$  ha de ser constante y por lo tanto

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0 \quad (2.1)$$

A la magnitud  $\Delta\bar{E}$  en una interacción puramente térmica, macroscópicamente se le denomina *calor absorbido* por el sistema y se le representa por  $Q$  y a  $-\Delta\bar{E}$  *calor cedido* por el sistema, representándose por  $-Q$ . Con estas denominaciones podemos escribir(2.1) en la forma

$$Q + Q' = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = -Q' \quad (2.2)$$

que expresa que el calor absorbido por un sistema es igual al calor cedido por el otro. Obsérvese que el calor aparece como una energía en tránsito. Tal y como se dice en Termodinámica no tiene sentido hablar del calor que posee un cuerpo, sino únicamente de la energía que se transfiere entre dos sistemas en una interacción puramente térmica.

Sean ahora  $A$  y  $A'$  dos sistemas, cada uno de ellos en equilibrio. Si, manteniendo sus parámetros externos constantes, cualquier estado de equilibrio de  $A$  es compatible con cualquier estado de equilibrio de  $A'$ , es decir, si no interactúan térmicamente, se dice que están *térmicamente aislados* uno del otro. Dos sistemas térmicamente aislados pueden todavía interactuar entre sí mediante variación de sus parámetros externos. Es la denominada *interacción mecánica*.

Análogamente al caso de la interacción térmica, el conocimiento de  $\rho(q; p)$  correspondiente a los estados inicial y final de  $A$  y  $A'$  nos permite calcular  $\Delta\bar{E}$  y  $\Delta\bar{E}'$ . Si el sistema compuesto  $A + A'$  está aislado se cumplirá de nuevo que

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0$$

Macroscópicamente, en el caso de interacción mecánica la variación de energía media  $\Delta\bar{E}$  se denomina *trabajo ejercido sobre el sistema*  $-W$  y a  $-\Delta\bar{E}$ , *trabajo ejercido por el sistema*  $+W$ .<sup>1</sup> En general se suele hablar simplemente de trabajo refiriéndose a la cantidad  $-\Delta\bar{E}$ . La relación anterior expresa en este caso que el trabajo realizado por un sistema es igual al ejercido sobre el otro, o sea

$$-W - W' = 0 \quad \Rightarrow \quad W = -W' \quad (2.3)$$

siendo

$$W = -\Delta\bar{E} \quad \text{y} \quad -W' = \Delta\bar{E}' \quad (2.4)$$

por definición, el trabajo realizado por el sistema  $A$  y el trabajo realizado sobre el sistema  $A'$ , respectivamente (de manera totalmente equivalente se podía haber elegido que fuera el sistema  $A'$  el que realizara trabajo sobre el sistema  $A$ ).

En una interacción de tipo general varían los parámetros externos y además ambos sistemas intercambian energía en forma de calor. En este caso escribiremos para la variación de energía de un sistema

$$\Delta\bar{E} = (\Delta\bar{E})_{\text{térmica}} + (\Delta\bar{E})_{\text{mecánica}} \quad (2.5)$$

o, utilizando las definiciones de calor y trabajo introducidas anteriormente,

$$\Delta\bar{E} = Q - W \quad (2.6)$$

que constituye la expresión del *Primer Principio de la Termodinámica*.<sup>2</sup> Un punto importante a resaltar es que mientras aquí, en Mecánica Estadística, este principio

<sup>1</sup>Los signos en las definiciones anteriores se han escogido con objeto de que nuestra expresión del trabajo coincida con la convenida en Termodinámica. El mismo fin tiene la elección de signos efectuada para el calor.

<sup>2</sup>Recordemos que  $Q$  es el calor *absorbido* por el sistema y  $W$  es el trabajo realizado *por* el sistema.

aparece como una consecuencia de la conservación de la energía del sistema, tal justificación no es en rigor válida en Termodinámica donde no se consideran modelos microscópicos, y no cabe identificar la energía interna con ningún tipo de energía mecánica.

Para un proceso o interacción infinitesimal obtenemos la forma diferencial del primer principio

$$d\bar{E} = \delta Q - \delta W \quad (2.7)$$

donde hemos indicado mediante el símbolo  $\delta$  el carácter “inexacto” de los diferenciales de calor y trabajo, lo que como es bien sabido refleja el hecho de que el calor y el trabajo en una transformación dependen del proceso de que se trate y no únicamente de los estados inicial y final del mismo (no confundir este símbolo, que sólo se aplica a las magnitudes calor y trabajo, con la función delta de Dirac).

## 2.2. Procesos cuasiestáticos

Los razonamientos y resultados del apartado anterior son generales, en el sentido de que no hemos realizado ninguna hipótesis sobre la forma en que se ha llevado a cabo el proceso de interacción. Nuestros resultados formales han surgido de considerar únicamente los estados inicial y final del sistema. Si queremos estudiar con más detalle la evolución del sistema entre los estados inicial y final, es decir si queremos estudiar los estados intermedios por los que atraviesa el sistema, en general nos saldremos del marco de la Mecánica Estadística del equilibrio que estamos desarrollando, pues esos estados serán de no equilibrio.

Sin embargo, vamos a admitir como postulado basado en la experiencia que todo sistema aislado tiende a una situación de equilibrio, la cual alcanza al cabo de un cierto tiempo. Este tiempo, característico de cada sistema y que dependerá del grado de separación del equilibrio, se denomina *tiempo de relajación*. Si un sistema en equilibrio se perturba bruscamente, separándolo apreciablemente del equilibrio, el tiempo de relajación será grande, y el sistema pasará un intervalo de tiempo relativamente largo fuera del equilibrio. Por el contrario, si la perturbación es infinitamente pequeña el sistema alcanzará rápidamente la situación de equilibrio.

Diremos en Mecánica Estadística que un sistema experimenta un *proceso cuasi-estático* cuando las interacciones que experimenta son lo suficientemente lentas como para que pueda considerarse al sistema en equilibrio en todo instante, es decir, cuando el proceso experimentado por el sistema puede considerarse como una sucesión de estados de equilibrio. Desde luego se trata de procesos ideales, no realizables en la práctica, ya que exigirían un tiempo infinito de experimentación. Sin embargo, la consideración de tales procesos constituyen un arma poderosa para el desarrollo de la Mecánica Estadística al igual que sucede en la Termodinámica.

Sean  $X_1, X_2, \dots, X_n$  los parámetros macroscópicos externos que definen el estado del sistema. Ejemplos típicos de parámetros externos son el volumen y la intensidad de un campo externo aplicado. Como ya hemos dicho, aunque la dependencia del

hamiltoniano respecto de estos parámetros no suele ponerse en Mecánica explícitamente de manifiesto, esta dependencia evidentemente existe si pensamos en sistemas conservativos, que son los que nos interesan en Mecánica Estadística, donde el hamiltoniano representa la energía del sistema. En este apartado indicaremos por claridad explícitamente dicha dependencia.

Escribimos pues el hamiltoniano del sistema como

$$H = H(q, p, X) \quad (2.8)$$

donde, como siempre, hemos utilizado las notaciones abreviadas

$$q \equiv \{q_i\}, \quad p \equiv \{p_i\} \quad \text{y} \quad X \equiv \{X_\alpha\}$$

Variemos ahora cuasiestáticamente uno de los parámetros  $X_\alpha$  del sistema en una cantidad infinitesimal  $dX_\alpha$ , manteniendo el sistema térmicamente aislado. Al pasar a una descripción microscópica cada uno de los microestados accesibles al sistema modificará su energía en

$$dH = \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} dX_\alpha \quad (2.9)$$

¿Cómo variará la energía del sistema macroscópico? Pues será <sup>3</sup>

$$d\bar{E} = \overline{dE} = \overline{dH} = \frac{\overline{\partial H}}{\partial X_\alpha} dX_\alpha \quad (2.10)$$

donde el valor medio habrá de calcularse sobre el correspondiente conjunto de microestados. Si el proceso es cuasiestático sabemos que el conjunto podrá tomarse en todo instante como correspondiendo a una situación de equilibrio.

Teniendo en cuenta la definición de trabajo (2.4) obtenemos (recordar que el sistema se mantiene térmicamente aislado)

$$\delta W = \bar{Y}_\alpha dX_\alpha \quad (2.11)$$

donde hemos introducido el concepto de *fuera generalizada*  $Y_\alpha$ , conjugada del parámetro externo o coordenada generalizada  $X_\alpha$ , y que se define microscópicamente como

$$Y_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \quad (2.12)$$

Esta relación la escribiremos macroscópicamente como

$$\bar{Y}_\alpha = -\frac{\overline{\partial H}}{\partial X_\alpha} \quad (2.13)$$

Si en vez de tratarse de una variación infinitesimal se trata de una variación finita del parámetro, será

---

<sup>3</sup>Obsérvese que, para escribir este resultado, necesitaremos identificar el valor medio de la variación de la energía con la variación de su valor medio

$$W = \int_{X_{\alpha, \text{inicial}}}^{X_{\alpha, \text{final}}} \bar{Y}_{\alpha} dX_{\alpha} \quad (2.14)$$

con la condición de que el proceso sea cuasiestático, en cuyo caso está definido en todo instante el conjunto sobre el que debe calcularse el valor medio  $\bar{Y}_{\alpha}$ . Como ejemplos más representativos y útiles, mencionaremos que, si el parámetro externo es el volumen, la fuerza generalizada conjugada es la presión, mientras que si se tratara de un campo magnético externo, la fuerza conjugada sería el momento magnético (recordemos que la imanación es el momento magnético por unidad de volumen).

Cerraremos esta sección con las dos observaciones siguientes:

i) Si en vez de variar un único parámetro externo, se varían varios parámetros simultáneamente, la expresión diferencial del trabajo será

$$\delta W = \sum_{\alpha} \bar{Y}_{\alpha} dX_{\alpha} \quad (2.15)$$

ii) Los resultados obtenidos aquí son válidos independientemente de cuál sea el conjunto o colectividad introducido para describir el estado de equilibrio macroscópico del sistema. Hasta ahora sólo hemos introducido el conjunto microcanónico, que corresponde a un sistema aislado, pero más adelante introduciremos otros. De hecho es evidente que aunque la distribución inicial del sistema fuera microcanónica, ésta deja de ser válida para describir los estados intermedios (supuestos de equilibrio) que se alcanzarían a lo largo del proceso, e igualmente sucede con el estado final. En efecto, en general cada uno de los microestados modificará su energía en cantidades diversas pues  $\partial H / \partial X_{\alpha}$  dependerá de en qué punto del espacio de las fases (microestado) se calcule. Consecuentemente al final de la interacción todos los microestados no corresponderán a un mismo valor de la energía, aunque así fuera inicialmente.

## 2.3. Reversibilidad e irreversibilidad

De acuerdo con nuestro segundo postulado de la Mecánica Estadística, a un sistema aislado en equilibrio le corresponde una distribución que asigna la misma probabilidad a todos los microestados accesibles. Microestados accesibles, en el caso de un sistema aislado, son aquéllos que corresponden al valor dado de la energía del sistema y, además, cumplen unas ciertas condiciones derivadas del conocimiento que tenemos del mismo. En este apartado vamos a llamar a esas condiciones *ligaduras*, pues este término representa más claramente el significado que pretendemos poner de manifiesto.

A fin de fijar ideas vamos a referirnos a un ejemplo concreto. Imaginemos un recinto dividido mediante un tabique en dos partes iguales, cada una de ellas de volumen  $V$ . Una de las partes se encuentra ocupada por un gas ideal y la otra vacía. Entenderemos en este caso por ligadura la restricción del gas a ocupar uno de los volúmenes  $V$ , siendo el otro inaccesible a las moléculas que lo componen.

Supongamos ahora que eliminamos una de las ligaduras del sistema, manteniéndolo aislado. Sucederá entonces que un cierto número de microestados, que antes eran inaccesibles al sistema, serán ahora accesibles o, dicho de otra manera, resultará que una región del espacio fásico que antes era incompatible con la descripción macroscópica del sistema se convertirá en compatible al eliminar la ligadura. Desde luego todos los microestados accesibles al sistema antes de eliminar la ligadura lo seguirán siendo después. En resumen, será (ver (1.34) y (1.35))

$$\Omega_f(E) \geq \Omega_i(E) \quad (2.16)$$

$$\Gamma_f(E) \geq \Gamma_i(E) \quad (2.17)$$

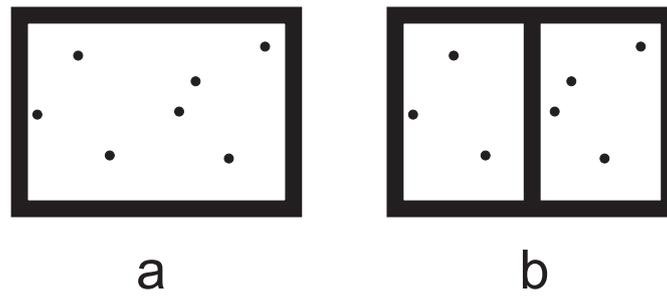
donde los subíndices  $i$  y  $f$  se refieren, respectivamente, a los estados de equilibrio antes y después de eliminar la ligadura (inicial y final).

En el caso de que se cumpla el signo mayor, la densidad de probabilidad  $\rho(q, p)$  que existía en el estado  $i$ , y que asignaba probabilidades nulas a todos los microestados no accesibles al sistema con la ligadura, no puede representar una situación de equilibrio después de eliminar aquélla. Nuestro postulado afirma que en el equilibrio de un sistema aislado todos los microestados accesibles deben ser igualmente probables. Es decir que el sistema evolucionará hasta alcanzar una distribución de equilibrio que corresponda a la nueva situación. Sólo en el caso de que  $\Omega_i(E) = \Omega_f(E)$ , y por lo tanto  $\Gamma_i(E) = \Gamma_f(E)$ , el estado de equilibrio no se alterará por la eliminación de la ligadura.

Estas ideas pueden concretarse fácilmente en el ejemplo que hemos citado antes. Imaginemos que eliminamos el tabique de separación entre los dos volúmenes. Evidentemente, la distribución que teníamos asignando probabilidad nula a toda la región del espacio fásico correspondiente al volumen inicialmente vacío, no puede representar una situación de equilibrio, una vez eliminado el tabique. La nueva distribución de equilibrio debe de asignar probabilidades iguales a todas las posibles posiciones de las partículas dentro del volumen  $2V$ .

Imaginemos ahora que una vez alcanzada la nueva situación de equilibrio imponemos de nuevo las ligaduras. Mediante este simple proceso no se puede en general restablecer la situación inicial. Es muy importante recordar que nos estamos refiriendo a un sistema aislado, y por lo tanto no podemos actuar sobre él transfiriéndole energía en forma de calor o trabajo.

De nuevo nuestro ejemplo nos va a permitir aclarar estos conceptos. Una vez que el tabique de separación ha sido eliminado y se ha alcanzado el equilibrio, volvamos a ponerlo. Todos los microestados accesibles al sistema continúan siéndolo. Así, por ejemplo, si la Fig. 2.1a representa un microestado accesible antes de colocar el tabique, es claro que lo representa también después, como muestra la Fig. 2.1b. Desde luego la situación inicial podría recuperarse, pero ello exigiría comprimir el gas y por lo tanto la realización de un trabajo externo, en contra de la hipótesis de mantener el sistema aislado.



**Fig. 2.1.** El simple hecho de volver a poner el tabique central de separación no elimina ninguno de los microestados accesibles.

La idea cualitativa que hemos tratado de poner de manifiesto es la siguiente. Todo sistema aislado tiende espontáneamente a ocupar todo el espacio fásico que le es accesible; es decir el número de microestados representativos (con probabilidad no nula) tiende a aumentar. Por el contrario la disminución del espacio fásico accesible al sistema nunca puede lograrse sin un intercambio de energía, es decir no se producirá nunca en un sistema aislado.

Esto viene a implicar un cierto sentido en la evolución de los sistemas aislados. Siempre evolucionan de manera que  $\Omega_f(E) \geq \Omega_i(E)$ . Podemos además hacer una clasificación según esto de los procesos que tienen lugar en los sistemas aislados.

a) Si  $\Omega_f(E) = \Omega_i(E)$  el proceso se denomina *reversible*. Esta denominación indica el hecho de que el sistema puede volverse a su estado macroscópico inicial sin ningún intercambio de energía. De hecho el sistema permanece siempre en equilibrio y en consonancia todo proceso reversible será cuasiestático.

b) Si  $\Omega_f(E) > \Omega_i(E)$  el proceso se denomina *irreversible*. En este caso, no puede volverse el sistema a su estado primitivo manteniéndolo aislado. El ejemplo puesto del gas es típicamente irreversible. El sistema no permanece siempre en equilibrio, aunque el proceso puede ser suficientemente lento como para que se pueda considerar cuasiestático.

Para finalizar, nuevamente realizamos dos importantes observaciones:

i) Notemos que el concepto de reversibilidad o irreversibilidad sólo puede aplicarse a un sistema aislado, tal y como de hecho sucede en Termodinámica.<sup>4</sup>

ii) Debemos prevenir al lector acerca de los razonamientos utilizados en este apartado. Desde un punto de vista puramente microscópico no hemos demostrado la tendencia de un sistema aislado a evolucionar en un determinado sentido. Ello exigiría resolver la ecuación de Liouville para ciertas condiciones iniciales dadas, con un hamiltoniano apropiado. Como ya hemos dicho, éste es uno de los problemas, todavía no resueltos, de la Mecánica Estadística de los Procesos Irreversibles. En este apartado

<sup>4</sup>Puede verse, por ejemplo, M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Calor y Termodinámica* (McGraw-Hill, 1984), capítulo 7.

hemos utilizado una mezcla de razonamientos intuitivos macroscópicos y microscópicos, desde luego basados en la observación, y que en todo caso nos son útiles para entender cualitativamente el comportamiento de los sistemas.

## 2.4. Invariancia adiabática del volumen fásico

En el apartado 2.2 hemos obtenido la variación de la energía media de un sistema cuando se varía cuasiestáticamente uno de sus parámetros externos, pero se le mantiene térmicamente aislado

$$\overline{dE} = \frac{\partial \overline{H}}{\partial X_\alpha} dX_\alpha \quad (2.18)$$

Vamos ahora a estudiar cómo varía en un proceso adiabático de este tipo el volumen fásico  $\Gamma$ , que sabemos es función de la energía del sistema y de los parámetros externos  $X_\alpha$ . Utilizando la expresión de la diferencial de una función de dos variables tenemos

$$d\Gamma(E, X_\alpha) = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} dE + \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E dX_\alpha \quad (2.19)$$

La primera de las derivadas que aparecen en el segundo miembro la obtuvimos en (1.38)

$$\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} = \Omega(E, X_\alpha) \quad (2.20)$$

Recordemos ahora la expresión de la derivada de una integral, en la que los límites de integración y el integrando dependen de la variable respecto de la que se deriva

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \int_{f(y)}^{g(y)} dx F(x, y) &= \int_{f(y)}^{g(y)} dx \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} \\ &+ \left\{ \frac{\partial g(y)}{\partial y} F[g(y), y] - \frac{\partial f(y)}{\partial y} F[f(y), y] \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Utilizando esta expresión y derivando respecto de  $X_\alpha$  en (1.35) se obtiene

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E &= \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \int_{E_0}^E dE' \int dq dp \delta [E' - H(q, p; X_\alpha)] \\ &= \int_{E_0}^E dE' \int dq dp \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \delta [E' - H(q, p; X_\alpha)] \\ &\quad - \frac{\partial E_0}{\partial X_\alpha} \int dq dp \delta [E_0 - H(q, p; X_\alpha)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde hemos tenido en cuenta que  $E_0$  dependerá en general del valor de los parámetros externos, como ya indicamos anteriormente. Como se cumple que

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial X_\alpha} \delta[E' - H(q, p; X_\alpha)] &= \frac{\partial H(q, p; X_\alpha)}{\partial X_\alpha} \frac{\partial}{\partial H} \delta[E' - H(q, p; X_\alpha)] \\ &= - \frac{\partial H(q, p; X_\alpha)}{\partial X_\alpha} \frac{\partial}{\partial E'} \delta[E' - H(q, p; X_\alpha)]\end{aligned}$$

podemos escribir (2.22) en la forma

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha}\right)_E &= - \int_{E_0}^E dE' \int dq dp \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \frac{\partial}{\partial E'} \delta[E' - H(q, p; X_\alpha)] \\ &\quad - \frac{\partial E_0}{\partial X_\alpha} \int dq dp \delta[E_0 - H(q, p; X_\alpha)]\end{aligned}\quad (2.23)$$

A continuación se utiliza la igualdad trivial

$$\int_{E_0}^E dE' \frac{\partial}{\partial E'} \delta[E' - H(q, p; X_\alpha)] = \delta[E - H(q, p; X_\alpha)] - \delta[E_0 - H(q, p; X_\alpha)]$$

y se obtiene, reordenando los términos que aparecen,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha}\right)_E &= - \int dq dp \frac{\partial H(q, p; X_\alpha)}{\partial X_\alpha} \delta[E - H(q, p; X_\alpha)] \\ &\quad - \int dq dp \left[ \frac{\partial E_0}{\partial X_\alpha} - \frac{\partial H(q, p; X_\alpha)}{\partial X_\alpha} \right] \delta[E_0 - H(q, p; X_\alpha)]\end{aligned}\quad (2.24)$$

En virtud de la presencia de la función delta de Dirac la segunda integral en (2.24) se extiende únicamente a aquella región del espacio fásico en que  $H(q, p; X_\alpha) = E_0(X_\alpha)$ . Resulta entonces que el integrando es idénticamente nulo, quedando así únicamente la primera integral, que puede escribirse, teniendo en cuenta la definición de valor medio y la forma de la distribución microcanónica, como

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha}\right)_E = -\Omega(E, X_\alpha) \frac{\overline{\partial H}}{\partial X_\alpha}\quad (2.25)$$

Sustituyendo (2.20) y (2.25) en (2.19) resulta finalmente

$$d\Gamma(E, X_\alpha) = \Omega(E, X_\alpha) \left[ dE - \frac{\overline{\partial H}}{\partial X_\alpha} dX_\alpha \right]\quad (2.26)$$

Este es un resultado muy importante. Identificado la variación de energía macroscópica  $dE$  con la variación media de la energía microscópica  $\overline{dE}$ , y utilizando (2.18) resulta que

$$d\Gamma(E, X_\alpha) = 0\quad (2.27)$$

para los procesos que consisten en la variación cuasiestática de un parámetro externo en un sistema térmicamente aislado. Dicho de otra manera,  $\Gamma(E, X_\alpha)$  es un invariante para estos procesos. Al mismo resultado se llega si en vez de considerar un solo parámetro se considera la variación cuasiestática de varios.

En Termodinámica la única magnitud que no varía, o sea el único invariante que posee un sistema térmicamente aislado en un proceso cuasiestático, es la *entropía*. Podemos entonces prever que una definición consistente de entropía en Mecánica Estadística debe en principio estar relacionada con esta magnitud  $\Gamma$ . Sin embargo, para estar seguros de la consistencia deberemos:

1. Considerar procesos de tipo general.
2. Comprobar que la definición que se proponga posee las propiedades que macroscópicamente tiene la entropía.

Iremos desarrollando estos dos puntos en los apartados siguientes. Los resultados obtenidos aquí pueden resumirse en que, si un sistema térmicamente aislado experimenta una variación cuasiestática de sus parámetros externos pasando de los valores  $X$  a  $X'$ , y utilizamos el conjunto microcanónico para describir sus estados inicial y final, entonces los volúmenes del espacio fásico encerrados por las hipersuperficies

$$H(q, p; X) = E_i$$

y

$$H(q, p; X') = E_f$$

son iguales.

Se suele denominar a este resultado *teorema de la invariancia adiabática del volumen fásico*.

## 2.5. Entropía y temperatura absoluta

Estudiemos ahora la dependencia del logaritmo neperiano del volumen fásico respecto de la energía y de los parámetros externos. Para ello consideremos la expresión

$$d \ln \Gamma(E, X_\alpha) = \frac{1}{\Gamma} \left[ \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} dE + \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E dX_\alpha \right] \quad (2.28)$$

que, utilizando (2.20) y (2.25), puede escribirse como

$$\begin{aligned} d \ln \Gamma(E, X_\alpha) &= \frac{1}{\Gamma} \left( \Omega dE - \Omega \frac{\overline{\partial H}}{\partial X_\alpha} dX_\alpha \right) = \\ &= \frac{\Omega}{\Gamma} (dE + \overline{Y}_\alpha dX_\alpha) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Obsérvese que esta expresión entre paréntesis no es nula como sucedía en el apartado anterior, pues ahora  $dE$  proviene tanto de un intercambio de energía en forma de calor como en forma de trabajo.

La expresión (2.29) puede escribirse recordando la relación entre  $\Gamma$  y  $\Omega$ , Ec. (1.38), como

$$d \ln \Gamma(E, X_\alpha) = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} [dE + \bar{Y}_\alpha dX_\alpha] \quad (2.30)$$

En esta expresión identificamos el trabajo macroscópico (2.11) y consecuentemente el intercambio de energía en forma de calor, que vendrá dado de acuerdo con (2.7) por

$$\delta Q = dE + \delta W = \frac{d \ln \Gamma(E, X_\alpha)}{\left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha}}$$

de donde

$$d \ln \Gamma(E, X_\alpha) = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} \delta Q \quad (2.31)$$

Como el primer miembro de esta igualdad es una diferencial exacta, resulta que el segundo también lo será; o sea, que  $\delta Q$  admite un factor integrante que es

$$\left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha}$$

Ahora bien, en Termodinámica  $\delta Q$  también posee un factor integrante, que es el inverso de la temperatura absoluta, y la magnitud cuya diferencial exacta se obtiene es la entropía  $S$ , que resulta ser de este modo una función de estado

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.32)$$

Comparando(2.31) y(2.32) parece consistente definir para un sistema aislado en equilibrio

$$\textit{entropía} \quad S(E, X_\alpha) = k \ln \Gamma(E, X_\alpha) \quad (2.33)$$

$$\textit{temperatura} \quad T = \left[ k \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} \right]^{-1} \quad (2.34)$$

Se suele utilizar para una mayor sencillez en la escritura un parámetro  $\beta$  definido como

$$\beta = \frac{1}{k T} \quad (2.35)$$

con lo que la relación (2.34) se escribe

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} \quad (2.36)$$

La constante  $k$  introducida viene determinada, como veremos más adelante, por la elección de unidades para la temperatura  $T$ . Las definiciones (2.33) y (2.34) llevan a la bien conocida relación termodinámica

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{X_\alpha} \quad (2.37)$$

También se obtiene a partir de (2.30) la denominada *ecuación fundamental de la Termodinámica*

$$T dS = dE + \delta W \quad (2.38)$$

Podemos deducir otra importante relación si escribimos de nuevo (2.28)

$$d \ln \Gamma(E, X_\alpha) = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} dE + \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E dX_\alpha$$

y comparamos con (2.30). Resulta entonces que, como  $dE$  y  $dX_\alpha$  son arbitrarios en una interacción de tipo general como la que estamos considerando, ha de cumplirse

$$\left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E = \bar{Y}_\alpha \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha}$$

o utilizando (2.36)

$$\bar{Y}_\alpha = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E \quad (2.39)$$

expresión que nos relaciona cada fuerza generalizada con la derivada del logaritmo neperiano del volumen fásico respecto del correspondiente parámetro externo. Si ahora utilizamos la definición de la entropía (2.33), se puede escribir (2.39) como

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X_\alpha} \right)_E = \frac{\bar{Y}_\alpha}{T} \quad (2.40)$$

Las definiciones (2.33) y (2.34) representan la conexión entre la Termodinámica y la Mecánica Estadística. La temperatura y la entropía son propiedades intrínsecamente macroscópicas que caracterizan al conjunto o colectividad de Gibbs como un todo y no a un microestado mecánico del sistema.

Como siempre es imprescindible comprender bien el significado de los resultados obtenidos, sin limitarse a los aspectos puramente matemáticos o formales. En este sentido debe notarse que el concepto de evolución utilizado en este apartado es macroscópico. No se pretende seguir la evolución de cada uno de los microestados del sistema sino la evolución del macroestado. Es decir, se tiene un sistema macroscópico en equilibrio con unos ciertos valores de  $E$  y  $X_\alpha$  al cual se le somete a un cierto

proceso cuyo resultado macroscópico es una alteración de  $E$  en  $dE$  y de  $X_\alpha$  en  $dX_\alpha$ . Lo que hemos calculado es la variación del volumen fásico (realmente de su logaritmo neperiano) como consecuencia de la variación en la especificación macroscópica del estado del sistema.

Hemos de señalar, por último, que, en virtud de (1.50), todas las relaciones siguen siendo válidas si se sustituye  $\ln \Gamma(E, X_\alpha)$  por  $\ln \Omega(E, X_\alpha)$ . En particular, las definiciones (2.33), (2.34) y (2.39) son totalmente equivalentes a

$$S(E, X_\alpha) = k \ln \Omega(E, X_\alpha) \quad (2.41)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{X_\alpha} \\ \bar{Y}_\alpha &= \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial X_\alpha} \right)_E \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

de forma que usaremos unas u otras según nos convenga en cada caso.

A pesar de todo lo dicho, la definición (2.33) no es completamente correcta. En efecto, el análisis dimensional exige que el argumento de un logaritmo no tenga dimensiones, condición que no cumple la magnitud  $\Gamma(E, X_\alpha)$ , ya que de su definición (1.36) se deduce que tiene las dimensiones del producto  $qp$ , es decir, de acción. Se pueden escribir definiciones dimensionalmente correctas de entropía y de temperatura como

$$S = k \ln \left( \frac{\Gamma(E, X_\alpha)}{C} \right) \quad (2.43)$$

y

$$\frac{1}{T} = k \left[ \frac{\partial}{\partial E} \ln \left( \frac{\Gamma(E, X_\alpha)}{C} \right) \right]_{X_\alpha} \quad (2.44)$$

donde  $C$  es una constante con las dimensiones adecuadas de  $qp$ . En cualquier caso, hay que resaltar que el valor de la constante  $C$  e, incluso, su presencia o no, no afectará de forma fundamental a ninguna de las relaciones que se han obtenido o que se obtengan en posteriores apartados, ya que, generalmente, involucran derivadas de la magnitud  $\ln(\Gamma(E, X_\alpha)/C)$ , y tan solo aparecerá como una constante aditiva en algunas magnitudes termodinámicas.

Desde un punto de vista puramente clásico, la constante  $C$  no puede determinarse; sin embargo, cuando se tienen en cuenta las características cuánticas de los sistemas de partículas la constante  $C$  toma la forma

$$C = h^f \quad (2.45)$$

donde  $h$  es la constante de Planck (que, efectivamente, tiene las dimensiones de  $qp$ ) y  $f$  es el número de grados de libertad del sistema.<sup>5</sup> Así pues, esta será la definición

<sup>5</sup>Recordemos que, tal y como se indicó en el apartado 1.2, en un sistema con  $f$  grados de libertad  $dq = dq_1 dq_2 \cdots dq_f$  y  $dp = dp_1 dp_2 \cdots dp_f$ .

de la constante  $C$  que tomaremos a partir de ahora. Sin embargo, en lugar de escribir el factor  $h^f$  en las definiciones de entropía y de temperatura, vamos a incorporarlo a las definiciones de las magnitudes  $\Omega(E, X_\alpha)$  y  $\Gamma(E, X_\alpha)$ , es decir, redefinimos ambas como

$$\Omega(E, X_\alpha) = \frac{1}{h^f} \int dq dp \delta [E - H(q, p)] \quad (2.46)$$

y

$$\Gamma(E, X_\alpha) = \frac{1}{h^f} \int_{E_0 \leq H \leq E} dq dp = \int_{E_0}^E dE' \Omega(E', X_\alpha) \quad (2.47)$$

de forma que  $\Gamma(E, X_\alpha)$  es ahora una magnitud sin dimensiones y se pueden mantener las definiciones originales de entropía y temperatura (2.33) y (2.34), respectivamente.<sup>6</sup> **En lo que sigue usaremos estas nuevas definiciones (2.46) y (2.47).**

**El factor  $h^f$ .** La aparición de  $h^f$  es fácil de entender mediante un razonamiento semiclásico. En efecto, según la Mecánica Cuántica y debido a las relaciones de incertidumbre de Heisenberg, es imposible determinar con exactitud la posición y cantidad de movimiento de una partícula simultáneamente. En este sentido, la descripción clásica en el espacio de las fases es demasiado “detallada”. Como el principio de Heisenberg afirma que la mayor precisión corresponde a  $\Delta q_i \Delta p_i \sim h$  (prescindimos de un factor del orden de la unidad), resulta que la mayor precisión al describir un estado del sistema correspondería, en una descripción semiclásica, a indicar que se encuentra dentro de un cierto elemento de volumen del espacio fásico del orden de  $h^f$ . Como ésta es la máxima precisión permitida, parece lógico considerar a cada celdilla de volumen  $h^f$  como un estado único, es decir, un único punto representativo en el espacio fásico. En consecuencia, dentro del elemento de volumen  $dq dp = dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 dp_2 \cdots dp_f$  habrá

$$\frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 dp_2 \cdots dp_f}{h^f}$$

estados distintos, todos ellos correspondientes al mismo valor de la energía. De esta forma, las nuevas definiciones (2.46) y (2.47) tienen en cuenta la indeterminación en la especificación del estado del sistema que la mecánica cuántica impone.

## 2.6. Aditividad de la entropía

Definida la entropía en el apartado anterior, vamos a tratar de establecer ahora si posee la *propiedad de aditividad* que goza en Termodinámica. Dicha propiedad afirma

<sup>6</sup>Para evitar confusiones, nótese que  $\Omega(E)$  sigue teniendo dimensiones (del inverso de la energía, para ser precisos), por lo que la equivalencia que permite escribir (2.41) y (2.42) se refiere a los resultados prácticos obtenidos y salvo constantes despreciables, cuando el tamaño del sistema es muy grande, tal y como se indicó en (1.50).

que si un sistema termodinámico se descompone en dos subsistemas cuyas entropías son  $S_1$  y  $S_2$ , entonces la entropía del sistema total es  $S_1 + S_2$ , lo cual equivale a decir que la entropía es una magnitud extensiva. (Notemos que subsistema se utiliza aquí en un sentido macroscópico.)

Consideremos dos sistemas  $A_1$  y  $A_2$  puestos en contacto mediante una pared *diaterma* rígida, es decir una pared que permite la interacción térmica entre ellos pero no la interacción mecánica. El sistema compuesto  $A$  formado por ambos está aislado y por tanto corresponde a una energía constante  $E$ . Utilizaremos la siguiente nomenclatura

	sistema $A_1$	sistema $A_2$
energía	$E_1$	$E_2$
coordenadas y momentos generalizados	$q, p$	$Q, P$
hamiltoniano	$H_1(q, p)$	$H_2(Q, P)$
grados de libertad	$f_1$	$f_2$

El hamiltoniano del sistema completo será, en general, de la forma

$$H(q, Q, p, P) = H_1(q, p) + H_2(Q, P) + H_{12}(q, Q, p, P) \quad (2.48)$$

donde  $H_{12}$  representa la energía de interacción entre  $A_1$  y  $A_2$ . Nosotros vamos a admitir que esta energía es despreciable frente a la de cualquiera de los dos sistemas, de manera que podemos escribir simplemente

$$H(q, Q, p, P) = H_1(q, p) + H_2(Q, P) \quad (2.49)$$

Desde luego el hamiltoniano de interacción no puede ser estrictamente nulo, ya que entonces se negaría la posibilidad de un intercambio de energía entre  $A_1$  y  $A_2$ . Puede verse fácilmente que si  $H$  tuviese exactamente la forma (2.49) cada uno de los sistemas  $A_1$  y  $A_2$  evolucionaría separadamente, siendo cada uno de ellos conservativo. No obstante, es justificable despreciar la energía de interacción en sistemas macroscópicos si las fuerzas de interacción que se consideran poseen un alcance limitado. En este caso  $E_1$  y  $E_2$  son proporcionales a los volúmenes de  $A_1$  y  $A_2$ , mientras que la energía de interacción es proporcional a la superficie de separación.

Al sistema total  $A$  le es aplicable la distribución microcanónica de manera que le asignaremos una densidad de probabilidad en el espacio de las fases<sup>7</sup>

$$\rho(q, Q, p, P) = \frac{1}{h^f \Omega(E)} \delta[E - H_1(q, p) - H_2(Q, P)] \quad (2.50)$$

donde  $f = f_1 + f_2$ .

De acuerdo con esta distribución resulta que son posibles en principio cualquier par de valores  $E_1$  y  $E_2$  con la única condición de que

$$E_1 + E_2 = E \quad (2.51)$$

<sup>7</sup>Introducimos explícitamente el factor  $h^f$  para que, como se dijo al final del apartado anterior,  $\Omega(E)$  tenga la forma dada por (2.46).

En este sentido es posible que toda la energía  $E$  del sistema total se concentre a  $A_1$ , quedando  $A_2$  con una energía nula. Parece entonces que la entropía de, por ejemplo, el sistema  $A_1$  no está definida pues como sabemos el volumen fásico  $\Gamma$  es una función de la energía. La situación sin embargo, no es ésta, pues no debemos olvidar el hecho fundamental de que la entropía es un concepto macroscópico, que no está ligado a ningún microestado en concreto sino al conjunto de todos los microestados del sistema.

Vamos a ver que, si se tiene presente esta idea, las entropías de  $A_1$  y  $A_2$  están definidas de manera única como consecuencia de que también lo están las energías. Para ello vamos a plantearnos la cuestión de cuál es la probabilidad  $\omega(E_1) dE_1$  de que el sistema total se encuentre en equilibrio en un estado tal que la energía del subsistema  $A_1$  esté comprendida entre  $E_1$  y  $E_1 + dE_1$ .

La densidad de probabilidad  $\rho(q, p)$  de que el sistema  $A_1$  se encuentre en el microestado definido por  $(q, p)$  independientemente de cuál sea el estado de  $A_2$  se obtendrá integrando la distribución microcanónica para todos los valores de  $Q$  y  $P$ .

$$\rho(q, p) = \frac{1}{h^f \Omega(E)} \int dQ dP \delta [E - H_1(q, p) - H_2(Q, P)] \quad (2.52)$$

o, utilizando (2.46)

$$\rho(q, p) = \frac{1}{h^{f_1} \Omega(E)} \Omega_2[E - H_1(q, p)] \quad (2.53)$$

donde  $\Omega_2[E - H_1(q, p)]$  representa el acuerdo con (1.38) la derivada respecto de la energía del volumen encerrado en el espacio  $Q - P$  por la hipersuperficie

$$H_2(P, Q) = E - H_1(q, p)$$

A partir de (2.53) es ya evidente que

$$\begin{aligned} \omega(E_1) dE_1 &= \int_{E_1 \leq H_1(q, p) \leq E_1 + dE_1} dq dp \rho(q, p) \\ &= \frac{1}{h^{f_1} \Omega(E)} \Omega_2(E - E_1) \int_{E_1 \leq H_1(q, p) \leq E_1 + dE_1} dq dp \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) dE_1 \end{aligned} \quad (2.54)$$

ya que en el intervalo de integración es  $H_1(q, p) = E_1$  y

$$\frac{1}{h^{f_1}} \int_{E_1 \leq H_1(q, p) \leq E_1 + dE_1} dq dp = \Omega_1(E_1) dE_1 \quad (2.55)$$

según establecimos en (1.39) (teniendo en cuenta las definiciones (2.46) y (2.47).

Analicemos cualitativamente el resultado obtenido en (2.54). Hemos visto en el capítulo anterior que en el caso de sistemas macroscópicos  $\Omega(E)$  es una función rápidamente creciente de la energía. Resulta entonces que si aumentamos  $E_1$  manteniendo

$E$  constante,  $\Omega(E_1)$  crecerá rápidamente, mientras que  $\Omega(E - E_1)$  disminuirá también con gran rapidez. El resultado es que  $\omega(E_1)$  presentará un máximo extremadamente agudo para un cierto valor  $\tilde{E}_1$  de la energía, es decir, un comportamiento del tipo representado en la Fig. 2.2. En esta distribución será

$$\frac{\Delta^* E_1}{\tilde{E}_1} \ll 1 \quad (2.56)$$

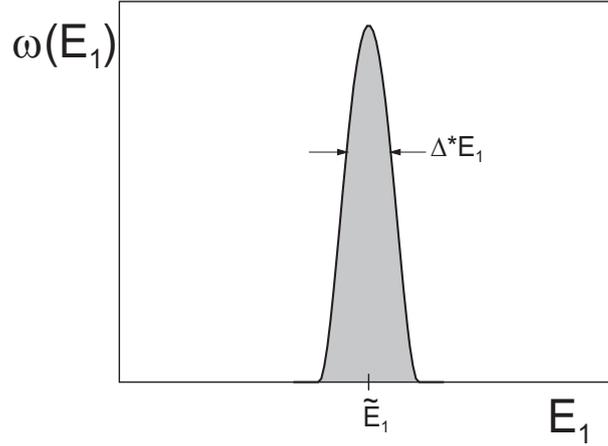


Fig. 2.2. Representación gráfica de la densidad de probabilidad (2.54).

¿Qué consecuencias físicas podemos obtener de este resultado? En primer lugar que al pasar a una descripción macroscópica el sistema  $A_1$  tendrá una energía  $\tilde{E}_1$  y el  $A_2$  una energía  $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$ , y además estos valores presentan fluctuaciones despreciablemente pequeñas. Resulta entonces que podemos considerarlos como prácticamente aislados y asignarles a los sistemas  $A_1$  y  $A_2$  entropías dadas por

$$\begin{aligned} S_1 &= k \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) \\ S_2 &= k \ln \Omega_2(\tilde{E}_2) \end{aligned} \quad (2.57)$$

Veamos en segundo lugar si se cumple la aditividad, o sea si

$$S(E) = S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2) \quad (2.58)$$

para lo cual partiremos de la relación evidente (basta por ejemplo exigir la normalización en (2.54))

$$\Omega(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (2.59)$$