

## TERMODINÁMICA Y MECÁNICA ESTADÍSTICA

La revolución industrial de fines del siglo XVIII despertó un vivo interés por el diseño de las máquinas de vapor, en particular sobre cómo aumentar su eficiencia o, en términos concretos, cómo extraer más trabajo de un kilo de carbón. En 1824 el francés Sadi Carnot introdujo el concepto de máquina térmica *reversible* y formuló la siguiente proposición

**El principio de Carnot** *Ninguna máquina térmica puede ser más eficiente que una máquina reversible que opere entre las mismas temperaturas.*

El esquema siguiente muestra que si el trabajo  $W$  entregado por una máquina térmica  $\mathbb{M}$  fuera mayor que el requerido por la máquina reversible  $\mathbb{M}_r$  (que se puede operar como máquina frigorífica)

$$\begin{array}{ccc} Q_1 \rightarrow \mathbb{M} & \rightarrow & Q_2 \\ & \downarrow & \\ & W & \\ & \rightarrow & \text{si } W - W_r > 0 \\ & \downarrow & \\ & W_r & \\ Q_1 \leftarrow \mathbb{M}_r & \leftarrow & Q_{2r} \end{array}$$

sobraría un excedente

$$W - W_r = Q_{2r} - Q_2$$

que sería trabajo útil extraído de la fuente térmica 2 (como único resultado). Esto no ocurre, luego debe ser  $W \leq W_r$  y como la eficiencia de las máquinas térmicas se define como  $\eta = W/Q_1$  resulta la desigualdad fundamental

$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{W_r}{Q_1} \Rightarrow \eta \leq \eta_r. \quad (1)$$

Un corolario es que todas las máquinas reversibles que trabajan entre las mismas temperaturas tienen la misma eficiencia, es decir  $\eta_r$ , sólo depende de las temperaturas inicial y final del ciclo. Hasta aquí llegó Carnot, aunque no alcanzó a proveer una expresión para  $\eta_r$ .

Este mérito es atribuible a William Thomson (lord Kelvin), quien dió el siguiente razonamiento: dos máquinas reversibles conectadas en serie entre fuentes de temperaturas

$t_1 > t_2 > t_3$  constituyen una máquina reversible compuesta

$$\begin{array}{ccccccc} Q_1 & \rightarrow & M_A & \rightarrow & Q_2 & \rightarrow & M_B & \rightarrow & Q_3 \\ & & \downarrow W_A & & & & \downarrow W_B & & \end{array}$$

cuya eficiencia, operando entre las temperaturas  $t_1$  y  $t_3$ , vale

$$\eta_{13} = \frac{W_A + W_B}{Q_1} = \eta_{12} + \eta_{23} - \eta_{23} \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right)$$

pero, por la conservación de la energía, se tiene para una máquina *cualquiera*

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_1 - W_A}{Q_1} = \eta_{12} \quad (2)$$

o sea  $\eta_{13} = \eta_{12} + \eta_{23} - \eta_{12}\eta_{23}$ , relación que se puede escribir como

$$1 - \eta_{13} = (1 - \eta_{12})(1 - \eta_{23}) \quad (3)$$

y cuya solución es, con toda generalidad,

$$1 - \eta_{13} = \frac{f(t_1)}{f(t_3)} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \times \frac{f(t_2)}{f(t_3)}$$

Hasta aquí las  $t$  eran temperaturas definidas en una escala termométrica cualquiera, pero la relación anterior define la *escala absoluta* (o de Kelvin) en términos de la eficiencia de un ciclo de Carnot reversible, que es una función universal. Definiendo  $f(t) \propto 1/T$  tenemos

$$\eta_r = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4)$$

donde  $T_2 < T_1$  y ambas son positivas. Se demuestra en el Apéndice C que esta escala de temperatura coincide con la de un termómetro de gas ideal.

Usando (2) para  $\eta$ , el principio de Carnot (1) se escribe

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Con la convención de escribir los calores *positivos* si son cedidos a la máquina por las fuentes de calor tendríamos que cambiar  $Q_2 \rightarrow -Q_2$ . Luego

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (5)$$

El signo igual vale para la máquina reversible. Si la máquina térmica tuviera contacto con sucesivas fuentes de calor a temperaturas absolutas  $T_i$  (ciclo compuesto) obtendríamos la desigualdad de Kelvin (1854)

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

o mejor, escribiendo el ciclo como una transformación continua

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (6)$$

donde  $T$  es la temperatura *de las fuentes*.

En un ciclo *reversible* (sucesión de estados de equilibrio), la temperatura se puede reemplazar por la del fluido que opera en la máquina (porque al ser la evolución suficientemente lenta las temperaturas del fluido y las fuentes están siempre en equilibrio). Luego

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

lo que implica que, entre dos estados arbitrariamente elegidos del ciclo vale que

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} = S(A) - S(B) \quad (7)$$

pues la integral es *independiente* del camino *reversible* seguido para ir de  $B$  a  $A$ . En otras palabras, el integrando es una diferencial exacta de una *función de estado*  $S$  para un camino reversible.  $S$  fue llamada *entropía* por Rudolf Clausius (1865). Si para volver de  $A$  a  $B$  se elige un *camino cualquiera* se tendrá, por (6) y (7)

$$S(A) - S(B) + \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq 0$$

o cambiando de signo en ambos miembros (recordar que hay que cambiar también el sentido de la desigualdad)

$$S(B) - S(A) + \int_A^B \frac{-dQ}{T} \geq 0 \quad (8)$$

Recordemos que en la integral,  $T$  es la temperatura *de las fuentes*. Como  $-dQ$  es el calor *recibido* por las mismas, la integral es precisamente el *aumento* de entropía de las fuentes (o resto del universo). Por tanto, la desigualdad (8) nos dice que considerando el sistema constituido por la sustancia que obra en la máquina más el resto, la entropía del universo aumenta si la transformación  $A \rightarrow B$  es irreversible y permanece constante cuando es reversible.

La desigualdad de Clausius (8), que es una forma elaborada del principio de Carnot, establece una flecha del tiempo, señala en qué dirección habrán de evolucionar los procesos irreversibles (p. ej. una onda de choque en un gas), pero no permite hacer una predicción cuantitativa: ¿cuál es el límite que la naturaleza impone al crecimiento de la entropía?

Fue el norteamericano Josiah Willard Gibbs (1875) quien sugirió el siguiente principio variacional: la entropía crece hasta alcanzar el *máximo compatible con los vínculos* del sistema (conservación de la energía, del número de partículas, etc.). Como veremos, esta proposición constituye una regla práctica confirmada por la experiencia, pero no responde a otra pregunta fundamental ¿cuál es el significado físico de la entropía? ¿Cuál es la razón de que el principio de Gibbs funcione perfectamente? La respuesta se encuentra en consideraciones estadísticas relativas a la mecánica de un número superlativamente grande de partículas, como son las sustancias macroscópicas compuestas por  $N \sim 10^{24}$  moléculas. Este descubrimiento se debe al físico vienés Ludwig Boltzmann.

### La entropía de un gas ideal.

El primer principio de la termodinámica afirma que la diferencia entre el calor absorbido por un sistema y el trabajo realizado por él mismo se almacena como energía interna  $E$ , que es una función de estado. En forma diferencial

$$dE = dQ - dW$$

Si se trata de un gas  $dW = PdV$ , que es el trabajo de expansión contra la presión externa  $P$ . Además, acabamos de ver que para una transformación reversible  $dQ = TdS$  (ecuación (7) en forma diferencial). Luego

$$dE = TdS - PdV \tag{9}$$

Por otra parte, si el gas está suficientemente diluído podemos usar la ecuación empírica de los gases ideales  $PV = NkT$ , donde  $N$  es el número de moléculas y  $k$  es la constante de Boltzmann, igual a  $m_H \mathcal{R}$ . Para la energía interna

$$E = \frac{3}{2}NkT$$

En consecuencia, diferenciando  $E$  con  $N$  constante, dividiendo la ecuación (9) por  $T$  e integrando obtenemos para la entropía

$$S = k \ln \left( T^{3/2} V \right)^N + C = k \ln \left( E^{3/2} V \right)^N + C' \tag{10}$$

donde las constantes  $C$  y  $C'$  son independientes de  $E$  y  $V$ .

## El número de microestados de un gas molecular.

En el espacio de fases el número de estados que puede ocupar una molécula se calcula como<sup>1</sup>

$$W_1 = h^{-3} \int d^3x \int d^3p = h^{-3} V \int d^3p$$

y en un gas clásico diluido (en el que las interacciones intermoleculares son despreciables) el número de estados posibles de  $N$  moléculas es la potencia  $N$ -ésima de  $W_1$

$$W = (h^{-3} V)^N \int d^{3N}p$$

Pero si la energía del gas es  $E$  (una cantidad conservada), las energías cinéticas de las moléculas deben cumplir la restricción

$$2mE = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2$$

que es la ecuación de una esfera en el espacio  $p^{3N}$ , de radio  $\sqrt{2mE}$ . El volumen  $\Omega(E)$  de esta esfera se calcula en el Apéndice A, ecuación (36). En términos de  $\Omega$  podemos expresar  $W$  como

$$W = (h^{-3} V)^N \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E = (h^{-3} V)^N \Omega(E) \left[ \frac{3}{2} \frac{\Delta E}{E/N} \right] \quad (11)$$

donde  $\Delta E$  es el *ancho* con que está definida la energía total<sup>2</sup>. Boltzmann advirtió que la dependencia de la entropía respecto a las variables  $E$  y  $V$ , ecuación (10), es la misma de  $W$  y propuso la expresión

$$S = k \ln W \quad (12)$$

como *explicación teórica* de la entropía, a cuya existencia como función de estado habíamos arribado por el camino empírico del principio de Carnot, seguido de la desigualdad de Kelvin y el razonamiento de Rudolf Clausius. En los términos de Boltzmann la razón de que en un proceso la entropía aumente expresa simplemente que *los sistemas evolucionan hacia estados con mayores posibilidades de realización* (mayor  $W$ ) entre todos los que son compatibles con los vínculos (por ejemplo, conservar la energía). Este es el fundamento del principio variacional de Gibbs y de toda la mecánica estadística.

---

<sup>1</sup>Suponemos que el espacio de fases está dividido en celdas de tamaño elemental  $h$ , y que cada celda representa un estado. La mecánica cuántica habría de revelar más tarde que  $h$  es la constante de Planck.

<sup>2</sup>Veremos luego que  $\Delta E/E \sim N^{-1/2}$ . En comparación con los demás términos de la fórmula, cuya contribución al logaritmo de  $W$  es  $O(N)$ , el corchete da una corrección  $O(\log N)$ , por lo cual se lo ignora.

Reemplazando (11) en (12) obtenemos, con ayuda de la fórmula de Stirling para la función Gama (Apéndice B), despreciando términos  $O(\ln N)$ ,

$$S = kN \ln \left( V \left( e \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right)$$

Esta expresión no es una *función extensiva* porque el volumen no aparece en una combinación *intensiva* (o sea de la forma  $V/N$ ). El problema, conocido como *paradoja de Gibbs*, se soluciona dividiendo  $W$  por  $N!$  pues la mecánica cuántica *impone* que el número de estados accesibles sea dividido por el número de permutaciones de las moléculas, ya que éstas son *indistinguibles*. Con esa corrección tendremos, usando nuevamente la aproximación de Stirling (38), la fórmula llamada de *Sackur-Tetrode*

$$S = Nk \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (13)$$

donde  $h$  es la *constante de Planck*.

La pequeñez de la constante de Boltzmann  $k = 1.38 \times 10^{-16}$  erg/°K hace que la diferencia del número de *microestados* (es decir, de configuraciones moleculares) entre dos *macroestados* (es decir, estados termodinámicos) de entropías  $S_A$  y  $S_B$  sea enorme en términos prácticos, es decir, aún si  $S_A - S_B$  fuese tan pequeña como una microcaloría a temperatura ambiente (1 cal vale  $4.18 \times 10^7$  erg). De la fórmula de Boltzmann (12) deducimos que

$$\frac{W_A}{W_B} = \exp \left( \frac{S_A - S_B}{k} \right) \sim \exp(10^{15})$$

lo que indica una abrumadora preferencia estadística por el estado  $A$  de mayor entropía.

## EL MÉTODO DE GIBBS Y LA FÓRMULA DE BOLTZMANN.

Una combinación inmediata de la fórmula de Boltzmann con las ideas de Gibbs es la siguiente. Sean dos macrosistemas de energía  $E_1$ ,  $E_2$  y número de microestados función de la energía<sup>3</sup>  $W_1(E_1)$  y  $W_2(E_2)$ . Si los sistemas se ponen en contacto intercambiarán energía, aunque la energía total  $E = E_1 + E_2$  se mantendrá constante. ¿A qué estado llegarán cuando se alcance nuevamente el equilibrio? Según Gibbs al que maximice el

---

<sup>3</sup>El número de microestados también puede depender del volumen, número de partículas, etc., pero en lo que sigue sólo la energía del macrosistema se considerará variable.

número de microestados del sistema combinado  $W = W_1(E_1)W_2(E_2)$ , pero con  $E$  constante. Diferenciando logarítmicamente obtenemos la condición de extremo

$$\frac{d \ln W_1}{dE_1} + \frac{d \ln W_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

En virtud del vínculo  $dE_2/dE_1 = -1$ . Luego, empleando (12), deducimos que

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (14)$$

(la derivada de la entropía es la temperatura absoluta inversa porque los volúmenes se mantienen fijos). En conclusión, puestos en contacto térmico, los macrosistemas igualan sus temperaturas, un resultado empíricamente correcto.

Es instructivo investigar cuán aguda es la distribución de  $W$  alrededor de su máximo en  $E_1 = E'$ . Para ello expandimos  $\ln W$  hasta segundo orden

$$\ln W \approx \ln W_{\max} + \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln W}{dE_1^2} (E_1 - E')^2 \quad (15)$$

La derivada segunda vale

$$\frac{d^2 \ln W}{dE_1^2} = \frac{1}{k} \frac{d}{dE_1} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \frac{1}{k} \frac{d}{dE_2} \left( \frac{1}{T_2} \right) \quad (16)$$

pero, para un sistema cualquiera (a volumen constante)

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2 C_V} = -\frac{2}{T^2 Nk} \quad (17)$$

donde  $N$  es su número de grados de libertad efectivos (la energía vale  $\frac{1}{2}kT$  por cada g.l.). Reemplazando en (16)-(15) y exponenciando obtenemos una gaussiana

$$W = W_{\max} \exp \left[ -\frac{(E_1 - E')^2}{\sigma^2} \right] \quad (18)$$

con  $\sigma = kT \sqrt{N_1 N_2 / (N_1 + N_2)} \sim (N_1 + N_2)^{-1/2} E' \sim 10^{-12} E'$ . Tal precisión es inobservable experimentalmente y, a efectos prácticos, es como si toda la probabilidad estuviera concentrada en el valor  $E'$  determinado con el método variacional.

### La distribución canónica de Gibbs.

Otra consecuencia de estas ideas es la siguiente. Supongamos que el sistema 2 es tan grande que su temperatura no puede ser alterada por el contacto con 1. En otras palabras,

es un *termostato* de temperatura  $T$ . Entonces, como  $E_1 \ll E$ , desarrollamos en serie cerca de  $E_1 = 0$

$$\ln W_2(E - E_1) \approx \ln W_2(E) - \beta E_1 + \dots, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}$$

y por tanto  $W \propto W_1(E_1)e^{-\beta E_1}$ , donde hemos omitido  $W_2(E)$  porque es constante. El factor exponencial (llamado de Boltzmann) que decrece con  $E_1$ , "atempera" el número de microestados  $W_1$  (una función creciente de  $E_1$ ). Para entender esto, supongamos que la estrategia del subsistema 1 para aumentar su entropía consistiera en evolucionar hacia estados de mayor energía. Pero tendría que hacerlo a expensas de la energía y de la entropía de 2, lo cual es "penalizado" por el factor de Boltzmann. En otras palabras, la probabilidad de que  $E_1$  alcance determinado valor es proporcional al número de microestados *del sistema conjunto*  $W$  (y *no* de  $W_1$ ). En las fórmulas que siguen, el termostato está representado por la temperatura  $\beta$  y las demás cantidades se refieren al subsistema 1 (o sea  $g \equiv W_1$ ,  $E \equiv E_1$ ). Por lo dicho, la función de distribución de la energía vale

$$f(E) = Z^{-1}g(E)e^{-\beta E} \quad (19)$$

donde, para normalizar,

$$Z(\beta, V) = \int g(E, V) e^{-\beta E} dE \quad (20)$$

es la *función de partición* y depende del volumen y la temperatura. La distribución (19) es conocida como *canónica*. La energía media vale

$$\langle E \rangle = \int f(E) E dE = Z^{-1} \int g(E) e^{-\beta E} E dE = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (21)$$

Usando (11) y (36) para la función  $g$ , pero incluyendo el denominador  $N!$  por la indistinguibilidad de las moléculas, obtenemos integrando (20) la función de partición canónica *del gas ideal*

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} = \left( \frac{V}{N} \right)^N \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} e \right)^{3N/2}, \quad (22)$$

la segunda igualdad viene de la aproximación de Stirling. Luego, por (21)  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT$  es la energía interna del gas (como ya vimos, las fluctuaciones estadísticas de la energía son  $\sim N^{-1/2}$ ). Derivando  $\ln Z$  respecto al volumen resulta

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

donde hemos usado la ecuación de estado del gas ideal. Se deduce que la presión vale

$$P = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (23)$$



y, por cálculo directo se muestra en el Apéndice D que esta relación es cierta en cualquier tipo de gas. Las ecuaciones (20) y (23) nos permiten encontrar la función de estado *entropía*, definida aquí como la integral de la ecuación termodinámica (9)<sup>4</sup>

$$dS = \frac{1}{T} (d\langle E \rangle + PdV) = -\beta \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} d\beta + \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial V} dV \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

En efecto, se comprueba fácilmente que el miembro derecho es la diferencial exacta

$$d \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

Luego  $S = \ln Z + \beta \langle E \rangle$  o bien si  $F \equiv \langle E \rangle - TS = -T \ln Z$ , esta relación permite expresar la función de partición canónica en términos de la *energía libre de Helmholtz*  $Z = e^{-\beta F}$ . El lector puede sorprenderse de que hayamos obtenido para  $S$  una forma diferente de (12), pero esto se explica porque en aquella fórmula  $W$  es el número de microestados de un sistema de *energía constante*, mientras aquí estamos tratando un sistema que intercambia energía con un termostato.

### La distribución microcanónica.

El punto de fase de un sistema de energía constante evoluciona moviéndose sobre una cáscara de  $E(p, q) = cte$  o bien en el delgado volumen comprendido entre dos superficies isoenergéticas muy próximas. La hipótesis de Boltzmann (llamada *ergódica*<sup>5</sup>) es que el punto de fase cubre densamente esta cáscara o sea, que visita todos sus puntos (salvo conjuntos de medida nula). En consecuencia, lo más lógico es suponer que la distribución de probabilidad sea *uniforme* sobre la variedad isoenergética. Esta distribución se llama *microcanónica* y la entropía viene dada directamente por la ecuación (12), donde  $W$  representa la totalidad de microestados en dicha variedad. Pero entonces cabe preguntarse qué sentido tiene la relación termodinámica  $dS = \frac{1}{T} (dE + PdV)$ , ya que si bien  $S(E, V)$  es conocida, no existe un termostato que defina el parámetro temperatura  $T$ . Dado que las fluctuaciones de la energía en el caso canónico son extremadamente pequeñas, es natural esperar que la elección del formalismo canónico o microcanónico no dé lugar a discrepancias a nivel termodinámico. Para la presión hemos de adaptar al formalismo

<sup>4</sup>Conviene expresar  $T$  en unidades de energía para que la constante de Boltzmann sea  $k = 1$ .

<sup>5</sup>Una moderna revisión de este concepto y del protagonismo de Boltzmann en la formulación de la mecánica estadística se encuentra en la Ref. (3).

microcanónico la fórmula (40) del Apéndice D, donde  $2mv^2 = \frac{2}{m} (p_1 \cos \theta)^2$  y la integral

$$\int_{v>0} 2mv^2 d^3 p_1 = \frac{2}{m} \int 2\pi p_1^4 dp_1 \int_0^1 \mu^2 d\mu = \frac{2}{3} \int \frac{p_1^2}{2m} d^3 p_1$$

conduce a la expresión

$$P = \frac{2}{3W} \oint \frac{ds}{S} \int K(p_1, \dots, p_N) \frac{d^3 q_2 \dots d^3 q_N d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N}{h^{3N} N!} \quad (24)$$

siendo  $K$  la *energía cinética* del gas. Multiplicando por  $\delta V = S\delta\eta$  tenemos

$$P\delta V = \frac{2}{3W} \int K(p_1, \dots, p_N) \partial^3 q_1 \frac{d^3 q_2 \dots d^3 q_N d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N}{h^{3N} N!}$$

donde el símbolo  $\partial^3 q_1$  indica que la integral sobre  $q_1$  se limita al volumen diferencial  $\delta V$  (las paredes del recipiente). No olvidar que, aunque implícita, existe la restricción del dominio de integración  $E = cte$ . El resto de la demostración se basa en calcular las derivadas parciales de  $W(E, V)$  respecto a sus argumentos (lo que permite calcular la diferencial de entropía). El resultado es que el factor integrante  $T$  para el formalismo microcanónico vale

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle}{N} \quad (25)$$

es decir  $\frac{2}{3}$  de la energía cinética media por partícula.

### La distribución macro o gran canónica.

Cuando los subsistemas puestos en contacto pueden intercambiar entre sí energía y también partículas (en este caso se llaman *abiertos*) el número de realizaciones  $W$  será

$$W = W_1(E_1, N_1) W_2(E_2, N_2)$$

Supongamos que los totales de la energía y  $N$  se conservan (por ejemplo en el equilibrio de un líquido con su vapor). Buscando el máximo de  $W$  tendremos

$$d \ln W = \left( \frac{\partial \ln W_1}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln W_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left( \frac{\partial \ln W_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \ln W_2}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0$$

Como  $dE_1$  y  $dN_1$  son independientes se concluye que los dos paréntesis deben anularse en el estado de equilibrio. El primero ya sabemos que significa la igualdad de temperaturas  $T_1 = T_2$ . Para el segundo hay que recordar de la termodinámica que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T} \quad (26)$$

donde  $\mu$  es el *potencial químico*. Luego, los potenciales químicos de dos fases en equilibrio son iguales.

Como antes, si el subsistema 2 es suficientemente grande

$$\ln W_2(E - E_1, N - N_1) \approx \ln W_2(E, N) - \beta E_1 - \alpha N_1 + \dots$$

donde hemos usado (26) para definir la *actividad*  $\alpha = -\beta\mu$  de 2. En consecuencia

$$W \propto W_1(E_1) e^{-\beta E_1 - \alpha N_1}$$

distribución que se conoce como *macrocanónica* (sinónimo de que el subsistema 1 intercambia energía y partículas con una fuente de temperatura y actividad dadas).

### La entropía H de Boltzmann.

Al formular su famoso *teorema-H*, Boltzmann (Ref.(1), Parte 1, §6) efectuó el siguiente razonamiento. Si de una urna que contiene igual número de bolillas blancas y negras se extraen 20, ¿cuál es la probabilidad de extraer 10 blancas y 10 negras? Sabemos que la respuesta es proporcional al número combinatorio  $C_{10}^{20}$ . De igual manera dividió el espacio de velocidad de las moléculas en celdas de tamaño uniforme y realizó una *partición* del número total de moléculas  $N$ , asignando  $n_1$  moléculas a la celda  $c_1$ ,  $n_2$  a  $c_2$  y así sucesivamente, siendo  $N = \sum_{i \geq 1} n_i$ . Luego formuló la pregunta ¿cuál es la probabilidad de dicha partición? La respuesta es proporcional a

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

donde los denominadores descuentan las permutaciones *dentro* de cada celda, porque obviamente no dan un resultado distinto. Como los números  $n_i$  son grandes se puede estimar el logaritmo de  $W$  con la fórmula de Stirling

$$\ln W = -N \sum_{i \geq 1} \frac{n_i}{N} \ln \left( \frac{n_i}{N} \right)$$

Las frecuencias de llenado de las celdas  $p_i \equiv n_i/N$  forman una distribución de probabilidad, debidamente normalizada, y la expresión

$$S_B = \frac{1}{N} \ln W = \sum_{i \geq 1} p_i \ln \left( \frac{1}{p_i} \right)$$

puede ser llamada *entropía de Boltzmann* (por partícula) de la distribución  $p^6$ .

Algunas propiedades de  $S_B$  son: 1) es definida positiva, 2) vale 0 si todas las probabilidades *salvo una* son nulas (es decir, cuando tenemos *certeza* de un evento) Si todas las celdas son equiprobables (todos los  $n_i$  son iguales) es obvio que

$$S_B = \ln N_{celdas}$$

que salvo el factor dimensionado  $k$  es la ecuación (12). Las celdas se consideran equiprobables cuando el sistema conserva rigurosamente su energía y durante su evolución dinámica "cubre" todo el subespacio de fases correspondiente a esa energía. Esta distribución es la *microcanónica* y maximiza la entropía (lo cual será probado enseguida).

Pero si el sistema en su evolución dinámica tiene contacto con un termostato, ya vimos que éste introduce en la distribución de energías un factor de corte que impide asignar un número importante de moléculas a celdas con energía muy diferente a la media molecular. En ese caso se puede plantear la evolución del sistema hacia el equilibrio como la búsqueda de aquella distribución que *maximiza*  $S_B$  (es decir, la partición más probable porque es la que se puede realizar de más formas), con energía variable pero respetando un vínculo para la energía media. O sea, si la energía de la celda  $c_i$  vale  $\varepsilon_i$  tendremos que buscar la partición que hace  $S_B$  máximo pero con

$$E = \sum_{i \geq 1} \varepsilon_i n_i = Cte$$

Este es un *problema variacional vinculado* que se resuelve con el método de los multiplicadores de Lagrange. Si  $\delta n_i$  es una redistribución de las partículas en las celdas *en el entorno del equilibrio*, es obvio que deben cumplirse las ecuaciones

$$\delta S_B = - \sum_{i \geq 1} \frac{\delta n_i}{N} \ln \left( \frac{n_i}{N} \right) = 0 \quad (27)$$

$$\delta N = \sum_{i \geq 1} \delta n_i = 0 \quad (28)$$

$$\delta E = \sum_{i \geq 1} \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (29)$$

La primera porque  $S_B$  es un extremo, la segunda y la tercera porque ni el número de moléculas ni la energía media pueden cambiar. Evidentemente los vínculos (28-29) hacen

---

<sup>6</sup>Aunque se acostumbra asociarla con el concepto matemático de entropía, usado por Shannon (1948) en la teoría de la información. Para una perspectiva histórica consultar la Ref. (2).

que las variaciones  $\delta n_i$  no sean todas independientes, ya que dos de ellas (elegimos arbitrariamente las de subíndice 1 y 2) quedan determinadas por las demás. El método de Lagrange consiste en multiplicar las ecuaciones de vínculo por sendos *multiplicadores*  $\gamma$  y  $\beta$  (a priori arbitrarios) y sumar las tres ecuaciones precedentes

$$\sum_{i \geq 1} \left[ \gamma - \beta \varepsilon_i - \ln \left( \frac{n_i}{N} \right) \right] \delta n_i = 0 \quad (30)$$

Es obvio que  $\gamma$  y  $\beta$  se pueden elegir para que los corchetes que multiplican a  $\delta n_1$  y  $\delta n_2$  en (30) sean cero. En los restantes términos de la suma las variaciones son independientes, de modo que se pueden anular todas salvo una cualquiera por vez, y así se demuestra que *todos* los corchetes en (30) deben ser nulos, lo que lleva al resultado

$$\frac{n_i}{N} = e^{\gamma - \beta \varepsilon_i} \quad (31)$$

que es la distribución canónica.

### Entropía e información.

La fórmula que hemos introducido para la entropía de una distribución de probabilidad

$$S = \sum_i p_i \ln \left( \frac{1}{p_i} \right) = \left\langle \ln \left( \frac{1}{p} \right) \right\rangle \quad (32)$$

se conoce en teoría de la información como entropía de Shannon y es una *medida de la información*. Esta última afirmación se puede entender con un simple ejemplo. En un mazo de cartas de póker ¿cuál es la probabilidad de extraer al azar el as de corazones? Como todas las cartas tienen igual probabilidad, vale  $1/52$ , porque hay sólo un as de corazones en un mazo de 52 cartas. Supongamos que alguien extrae una carta al azar y nos pide que descubramos su valor. ¿Se puede *medir* la cantidad de información que nos está ocultando? O, en otras palabras, ¿se puede medir nuestra ignorancia antes de ver la carta extraída? Para cuantificar la información es necesario tener un patrón de medida. Se llama *bit* a la cantidad de información que se obtiene formulando una pregunta con sólo dos alternativas de respuesta: SI o NO. Por ejemplo, para saber a qué palo pertenece la carta hay que hacer dos preguntas de este tipo: ¿la carta es negra? Respuesta: NO, luego es roja, sólo hay dos palos rojos (diamante y corazón). Segunda pregunta: ¿el palo es diamante? Respuesta: SI. Ya sabemos a qué palo pertenece la carta (lo mismo da si la

respuesta fuese NO), recibimos 2 bits de información. Si queremos saber más habrá que identificar la carta por su valor. Conocido el palo hay 13 posibilidades, numeradas del 1 (el as) al 13 (el rey). Podemos hacer preguntas de tipo elemental (si-no) para averiguarlo. Por ejemplo, nos conviene numerar las cartas en base 2, o sea: 0001 (as), 0010 (2), 0011 (3), ..., 1011 (J), 1100 (Q), 1101 (K). Las preguntas a formular son las siguientes (en este orden): ¿es el dígito más a la izquierda 0?, ¿es el que le sigue 0?, etc. Cuando la respuesta es NO se trata de un 1. Evidentemente haciendo cuatro preguntas podemos averiguar el numeral (en binario) de la carta. Pero esta es una estimación que incluye *información redundante*. Por ejemplo, como el as es la única carta encabezada por tres ceros, la cuarta pregunta no es necesaria si las tres primeras respuestas dieron ceros. Tampoco es necesaria la tercer pregunta cuando las dos primeras respuestas fueron 1, ya sabemos que se trata del rey o la reina (Q o K) y sólo hace falta preguntar por el último dígito para decidir entre ellos. En suma, el valor medio de la información (en bits) necesaria para conocer el valor de la carta extraída es

$$\frac{10}{13} \times 4 + \frac{3}{13} \times 3 + 2 = 5.769 \quad (33)$$

a la cual hemos sumado los dos bits del palo. Pensemos que cada bit es la respuesta a dos alternativas, de modo que si  $B$  es el número de bits, nuestro problema se redujo a decidir entre  $2^B = 52$  cartas posibles, lo que da para la información teórica el valor

$$B = \frac{\ln 52}{\ln 2} = 2 + \frac{\ln 13}{\ln 2} = 5.700 \text{ bits} \quad (34)$$

que difiere de la estimación (33) en una pequeña redundancia de 0.069 bits ( $\sim 1\%$ ). Notar que  $52 = 1/p$ , donde  $p$  es la probabilidad de extraer una carta cualquiera, luego

$$B = \frac{1}{\ln 2} \ln \left( \frac{1}{p} \right) \quad (35)$$

expresión que salvo una constante (la elección del bit como unidad de medida), coincide con la ecuación (32). La conclusión es que la entropía mide nuestra ignorancia (o falta de información) respecto a un dato incierto.

## APÉNDICE A. EL VOLUMEN DE UNA HIPERESFERA.

Queremos calcular la integral

$$\Omega (R^2) = \int \Theta (R^2 - p_1^2 - p_2^2 - \dots - p_N^2) d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N = AR^{3N}$$

donde  $\Theta$  es la función escalón. Derivando con respecto a  $R^2$

$$\frac{d\Omega}{dR^2} = \int \delta(R^2 - p_1^2 - p_2^2 - \dots - p_N^2) d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N$$

Entonces

$$\int_0^\infty \frac{d\Omega}{dR^2} e^{-R^2} dR^2 = \left( 4\pi \int_0^\infty p^2 e^{-p^2} dp \right)^N = (\sqrt{\pi})^{3N}$$

Pero la integral del miembro izquierdo vale

$$\frac{3}{2} AN \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)$$

y, en consecuencia,

$$\Omega = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (\sqrt{\pi} R)^{3N}$$

Para  $N = 1$  esta fórmula da el volumen de la esfera tridimensional. Para calcular la entropía de un gas de masa molecular  $m$  hay que poner  $R^2 = 2mE$ , luego

$$\Omega(E) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2\pi mE)^{3N/2} \quad (36)$$

## APÉNDICE B. LA APROXIMACIÓN DE STIRLING.

Para obtener esta útil fórmula se parte de la integral (función Gama)

$$N! = \int_0^\infty x^N e^{-x} dx = \int_0^\infty e^{N \ln x - x} dx \quad (37)$$

cuya validez se puede comprobar integrando repetidas veces por partes. En la segunda integral el exponente tiene un máximo en  $x = N$ , es esa región la que aporta la mayor contribución al factorial. En estas circunstancias es apropiado usar el *método de los descensos rápidos*, que consiste en desarrollar en serie el exponente alrededor del máximo hasta segundo orden, para generar una aproximación Gaussiana al integrando. Extendiendo la integral hasta infinito a ambos lados del centro se llega a la aproximación buscada

$$N! \approx \sqrt{2N} e^{(N \ln N - N)} \int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (38)$$

La precisión de esta fórmula es elevada, su error relativo es  $10^{-2}$  para  $N = 8$  y  $10^{-4}$  para  $N = 1000$ .

## APÉNDICE C. EL TERMÓMETRO DE GAS IDEAL Y LA ESCALA KELVIN.

Demostraremos que la escala absoluta de temperatura, definida por la eficiencia del ciclo de Carnot reversible, es igual a la escala de un termómetro de gas ideal, definida por la ley

$$PV = n\mathcal{R}T$$

( $n$  es el número de moles, tomaremos  $n = 1$  para simplificar, puesto que no varía)<sup>7</sup>.

Como la eficiencia del ciclo de Carnot reversible es una función universal que no depende del fluido de trabajo, podemos usar un gas ideal. Para este gas la ecuación diferencial de una adiabática es

$$C_V dT + P dV = C_V dT + \mathcal{R}T d \ln V = 0$$

donde hemos usado que la energía interna del gas ideal  $E = C_V T$  es función de la temperatura pero no del volumen. Integrando la ecuación anterior obtenemos

$$TV^{\gamma-1} = \sigma \quad , \quad \gamma = 1 + \frac{\mathcal{R}}{C_V}$$

donde  $\sigma$  es función de la entropía (constante sobre la adiabática). El trabajo a lo largo de una isoterma vale

$$\int P dV = \mathcal{R}T \Delta(\ln V)$$

Luego, como sobre las isotermas la energía interna no varía, se puede usar el Primer Principio para demostrar que

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int P dV = \mathcal{R}T_1 \ln \frac{V_{1f}}{V_{1i}} \\ Q_2 &= - \int P dV = \mathcal{R}T_2 \ln \frac{V_{2i}}{V_{2f}} \end{aligned}$$

donde los subíndices  $f$  e  $i$  denotan el estado final o inicial sobre cada isoterma (en el sentido que se recorre el ciclo). A la temperatura menor  $T_2$  el gas se comprime y  $Q_2$  es el calor *entregado* a la fuente fría (positivo). Usando (2)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_{2i}/V_{2f})}{T_1 \ln(V_{1f}/V_{1i})} \quad (39)$$

---

<sup>7</sup>Aunque usamos la misma notación, en este apéndice  $T$  no es la temperatura absoluta sino la lectura del termómetro de gas, proporcional al producto  $PV$ .



pero por estar sobre la misma adiabática tenemos las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} T_2 V_{2i}^{\gamma-1} &= T_1 V_{1f}^{\gamma-1} \\ T_2 V_{2f}^{\gamma-1} &= T_1 V_{1i}^{\gamma-1} \end{aligned}$$

cuyo cociente nos muestra que los dos logaritmos en (39) se cancelan. Entonces las ecuaciones (39) y (4) son iguales, lo que prueba la identidad de la escala del termómetro de gas con la introducida para expresar la eficiencia del ciclo reversible (salvo un factor de escala multiplicativo que se establece fijando en 100 grados la distancia entre los puntos de congelación y ebullición del agua a 1 atm de presión).

#### APÉNDICE D. LA PRESIÓN EN LA FORMULACIÓN CANÓNICA.

Vamos a demostrar la ecuación (23) para un gas cualquiera. Recordemos que cuando una molécula choca contra la pared del recipiente con velocidad normal a la pared  $v > 0$  (se acerca) le transmite una cantidad de movimiento  $2mv$ . Sea esta molécula la que lleva el número 1 y su elemento de volumen, adyacente a la pared,  $d^3q_1 = ds d\eta$ , donde  $ds$  es un elemento de área del recinto y  $d\eta$  la distancia a la pared. Pero  $v = d\eta/dt$ , de modo que  $2mvd^3q_1 = 2mv^2 ds dt$ . Lógicamente, la fuerza sobre la pared que ejerce esta molécula se obtiene dividiendo por el intervalo  $dt$ . Como hay  $N$  moléculas que colisionan con la pared y el área total del recinto es  $S = \oint ds$  la presión resulta ser  $N/S$  veces el promedio estadístico de la estimación para una molécula, o sea

$$P = \frac{N}{Z} \oint \frac{ds}{S} \int_{q,p,v>0} 2mv^2 e^{-\beta E(p,q)} \frac{d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N}{h^{3N} N!} \quad (40)$$

donde  $mv \equiv u$  es la componente normal a la pared del vector  $\mathbf{p}_1$ . Integrandosobre  $u$  el producto de  $2mv^2$  por el factor de Boltzmann de la correspondiente energía cinética se obtiene

$$\frac{2}{m} \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\beta \frac{u^2}{2m}\right) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2m} \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{-3/2} = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\beta \frac{u^2}{2m}\right) du$$

y con ello

$$\beta P = \frac{N}{Z} \oint \frac{ds}{S} \int_{q,p} e^{-\beta E(p,q)} \frac{d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N}{h^{3N} N!}$$

Queda por demostrar que el miembro derecho de esta ecuación es  $\partial \ln Z / \partial V$ . Supongamos que el recinto se expande aumentando un  $\delta\eta$  la coordenada perpendicular a las paredes.

Luego, variando los volúmenes de las  $N$  moléculas se llega a

$$\delta Z = N \oint ds \delta \eta \int_{q,p} e^{-\beta E(p,q)} \frac{d^3 q_2 \dots d^3 q_N d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N}{h^{3N} N!}$$

pero  $\delta \eta = \frac{\delta V}{S}$ , y reemplazando se ve inmediatamente que  $\beta P = \delta \ln Z / \delta V$ .

## REFERENCIAS

1. Boltzmann L., *Lectures on Gas Theory*, Dover Pub., 1995.
2. Costa de Beauregard O. y Tribus M., *Helvetica Physica Acta* **47**, 238 (1974).
3. Gallavotti G., *Ergodicity, ensembles, irreversibility in Boltzmann and beyond*. Para facilitar la lectura de esta recomendable cita se ha incluido una copia como Anexo.