

APÈNDIX 5: TERMODINÀMICA

ELS PRINCIPIS TERMODINÀMICS

1-A causa del principi d'incertesa, l'energia d'un sistema físic aïllat estarà definida dins d'un interval $(E, E+\delta E)$ i ell anirà fluctuant entre els microestats accessibles que tinguin un valor de l'energia situat en aquell interval. Un macroestat d'un sistema està caracteritzat per un conjunt λ_i de *paràmetres exteriors*, com el seu volum, i és compatible amb un nombre de *microestats* Ω distribuïts entre *alguns* dels nivells energètics *determinats pels paràmetres*. El nombre de microestats és una funció $\Omega=\Omega(E, \lambda_i)$ i definim

$$1/kT = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

, on T n'és la *temperatura absoluta* i k la *constant de Boltzmann*, explicitada per primera vegada per *Planck* i relacionada amb la constant R dels gasos i el nombre d'*Avogadro* N_a : $R=N_a \cdot k$.

Quan les energies de translació de les partícules d'un sistema són essencials, $\partial \ln \Omega / \partial E > 0$ i, per tant, $T > 0$. Si l'anterior no ocorre, podem tenir temperatures negatives: és el que passa quan en presència d'un camp elèctric les orientacions dels seus espins *condicionen* el valor de l'energia total. En aquest cas hi ha un límit inferior de l'energia del sistema i un de superior quan els espins són paral·lels o antiparal·lels al camp, respectivament, i la funció $\Omega(E)$ té un màxim a través del qual es passa de $T > 0$ a $T < 0$.

L'*entropia* d'un sistema on tots els seus estats siguin equiprobables es defineix a partir de l'expressió

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Altament, trobarem el valor de la seva entropia a través dels principis de la teoria de la *informació* (vegeu l'apèndix 6).

L'entropia depèn, a través de Ω , de l'interval δE . Tanmateix, en sistemes macroscòpics amb una energia E molt allunyada de la del seu estat fonamental (*) tenim un valor molt elevat del nombre de graus de llibertat i, en conseqüència, del de microestats Ω corresponents a qualsevol interval δE . En aquest cas es demostra que per a dues amplàries $\delta_1 E$ i $\delta_2 E$ la diferència entre les seves entropies, $S_1 - S_2$, és un valor negligible front els de S_1 i S_2 . En conseqüència, considerarem que amb les condicions (*) el valor de S és pràcticament independent de δE .

2- Diem que un sistema aïllat està en equilibri quan tots els seus microestats són equiprobables. Si en un sistema aïllat els seus microestats no són equiprobables, ell evolucionarà fins arribar a l'equilibri. La rapidesa del procés anterior, ens la dóna el seu temps de relaxació que dependrà de cada sistema concret.

Suposem ara que inicialment tenim un sistema aïllat en equilibri sotmès a alguns lligams externs i amb un nombre Ω_i de microestats accessibles equiprobables. Si ara eliminem alguns dels lligams i deixem lliures certs paràmetres, podran aparèixer nous microestats que no estaran inicialment ocupats. Aleshores, el sistema evolucionarà cap a un altre estat d'equilibri amb probabilitat màxima. Aquesta probabilitat vindrà fixada pel nombre màxim de microestats finals Ω_f . Quan tenim un sistema aïllat amb un nombre molt gran de partícules la funció $\Omega = \Omega(\lambda_i)$ entre el nombre de microestats i els valors dels paràmetres té un màxim amb un pic molt acusat i, per tant, fora d'aquest màxim $\Omega \ll \Omega_{\text{màx}}$. Aquest valor $\Omega_{\text{màx}}$ correspondrà al de Ω_f .

En el cas que $\Omega_i < \Omega_f$, immediatament després d'eliminar alguns d'aquells lligams els nous microestats accessibles no estaran ocupats i el sistema evolucionarà a través d'estats de no-equilibri fins arribar a una situació final d'equilibri amb una distribució equiprobable entre els Ω_f . Si ara volem reconstruir la situació inicial fixant novament els lligams, serà altament improbable que el sistema es trobi en un dels microestats inicials corresponents a Ω_i , ja que és molt més probable que estigui en un dels molt més nombrosos nous microestats que s'han afegit a Ω_f : la situació inicial no es podrà repetir i el procés serà irreversible. Si altrament $\Omega_i = \Omega_f$, el sistema roman constantment en equilibri i el procés és reversible.

En general, tindrem que $\Omega_i \leq \Omega_f$ i arribarem a la conclusió que *en un sistema aïllat es verifica $\Delta S \geq 0$* : es tracta del *segon principi de la termodinàmica*. El concepte no estadístic d'entropia l'havia introduït inicialment *Clausius*. Més tard *Boltzmann* ho féu estadísticament. *Boltzmann* no pogué portar a terme els seus treballs de forma definitiva i davant de la incomprensió de molts dels seus contemporanis se suïcidà.

El *dimoni de Maxwell*, anomenat així per *Thomson*, contempla un gas format per dos subsistemes amb diferent temperatura separats per una porta aïllant. Quan ell observa que una molècula ràpida del subsistema més fred o una de lenta del subsistema més calent incideix sobre la porta, l'obra i la tanca ràpidament sense despesa energètica. Així es produeix un transport energètic del subsistema més fred al més calent. Sembla, com veurem més tard, que l'entropia del sistema ha disminuïda? Sí, ho ha fet. Tanmateix, *cíclicament* el dimoni *guanya* la informació algorísmica que li permet actuar correctament i més tard *esborra* aquesta informació per restituir la seva memòria a l'estructura inicial. És la darrera acció la que essencialment dóna lloc a un augment de l'entropia d'ell i del seu entorn superior a la disminució entròpica del gas: una vegada més la 2^a llei de la termodinàmica no ha pogut ser burlada!

3-Tenim una interacció tèrmica entre dos sistemes quan l'intercanvi energètic es fa sense variació dels seus paràmetres externs. L'energia transferida de l'un a l'altre dependrà dels microestats considerats. Tanmateix, la variació de l'*energia mitjana* de cada sistema tindrà un valor ben definit i s'anomena *calor*. Aquesta variació és deguda al canvi en la distribució de microestats entre els nivells energètics fixats pels paràmetres exteriors.

Si els dos sistemes estan tèrmicament aïllats i interaccionen amb variació dels paràmetres externs, diem que intercanvien energia a través d'un *treball* macroscòpic: els nivells energètics i la distribució estadística de microestats en ells canvien per donar raó del *treball* o *variació mitjana* de l'energia de cada sistema.

Si Q és la calor absorbida per un sistema, W el treball macroscòpic realitzat per ell i $\Delta \bar{E}$ la variació de la seva *energia mitjana*, arribem al *primer principi de la termodinàmica (Helmholtz)*:

$$\Delta \bar{E} = Q - W$$

D'acord amb aquest principi, no és possible tenir un sistema del qual cíclicament ($\Delta \bar{E} = 0$) obtinguem treball sense aportació calorífica. En definitiva, no és possible tenir *un mòbil perpetu de 1^a espècie*. El primer principi no impedeix obtenir un rendiment cíclic del 100% amb $Q=W$; veurem més endavant que el segon principi sí que ho fa.

Quan en un sistema hi ha una *transició de fase* direm que aquesta és *de primer ordre* o *de segon ordre*, si tenim una *calor latent* no nul·la o nul·la, respectivament.

Si l'evolució d'un sistema, des d'un estat inicial d'equilibri fins a un altre final també d'equilibri, es desenvolupa tan lentament que tots els estats intermedis siguin molt aproximadament d'equilibri, direm que el procés és *quasiestàtic*.

4-Estudiem ara l'equilibri d'un sistema aïllat amb energia E_T format per altres dos S i S' en interacció tèrmica i energies E i E' , respectivament. Si la interacció és petita, $E+E'=E_T$, el nombre de microestats corresponents a E serà $\Omega(E) \cdot \Omega'(E_T-E)$ i el sistema ocuparà essencialment els microestats en què aquell valor sigui màxim. En el màxim local de $\ln[\Omega(E) \cdot \Omega'(E_T-E)]$, donat que els paràmetres exteriors no varien, es verificarà que

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = -\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E}$$

Per tant, a l'equilibri final les temperatures T i T' dels dos sistemes seran iguals.

Si el sistema total no estigués en equilibri tèrmic, en l'evolució es verificaria que

$$d(\Omega \cdot \Omega') \geq 0 \Rightarrow k \cdot d(\ln \Omega + \ln \Omega') \geq 0 \Rightarrow \frac{1}{T} \cdot dE + \frac{1}{T'} \cdot dE' \geq 0 \Rightarrow dE \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \geq 0$$

En conseqüència, si $T < T'$, la transferència d'energia en forma de calor anirà des de S' a S . *La calor es transfereix des del sistema més calent al més fred*. Si el sistema S és més fred que el S' rebrà energia calorífica del S' , E i T augmentaran, mentre que T' disminuirà fins que s'arribi a l'equilibri quan $T=T'$. D'aquí es dedueix que $\partial T / \partial E > 0$ i, per tant, la temperatura d'un sistema és una funció creixent de l'energia.

Suposem ara que tenim tres sistemes S , S' i S'' de tal manera que S'' estigui en equilibri tèrmic amb S i S' . Què passarà, si posem en contacte S i S' ? Segons el raonament anterior, $T''=T$ i $T''=T'$; per tant, $T=T'$ i S i S' estaran també en equilibri tèrmic. Aquesta darrera conclusió constitueix el principi zero de la termodinàmica. Un termòmetre és un sistema S'' amb un únic paràmetre λ_k variable amb la temperatura. Aleshores la temperatura vindrà definida per una relació funcional $t=t(\lambda_k)$.

En la mesura de la temperatura absoluta apareix el problema de la coincidència entre el valor deduït de la relació funcional anterior i el que figura en els desenvolupaments teòrics obtinguts amb la definició a partir de Ω . En definitiva: quina és la relació funcional (arbitrària, a priori) que permet mesurar la temperatura absoluta definida abans a partir de la relació amb Ω ? En un gas ideal (límit dels gasos reals molt diluïts) es dedueix per consideracions teòriques entorn de Ω que la seva equació d'estat és $P.V=n.R.T$, on P n'és la pressió, V el volum, n el número de mols, T la temperatura absoluta i R la constant universal dels gasos. Per a un gas real molt diluït amb volum constant es verifica, doncs, que

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Aquesta relació, independent del gas en concret que elegim, és la que prenem com a mesura de la temperatura i podrem definir la temperatura absoluta a partir d'un termòmetre de gas a volum constant on el paràmetre variable és la pressió del gas. Elegint la temperatura absoluta del punt triple de l'aigua amb el valor $T_t=273,16K$, la temperatura absoluta quedarà totalment determinada a través de la mesura termomètrica anterior mitjançant la relació funcional

$$T = \frac{P.T_t}{P_t}$$

5-Suposem ara que el sistema S' sigui gran en relació al S de manera que els seus paràmetres exteriors i la temperatura no variïn apreciablement: direm que S' és un *acumulador o font de calor*. Si S' absorbeix una quantitat de calor Q' , es verificarà que

$$\ln \Omega'(E'+Q') - \ln \Omega'(E') = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \cdot Q'$$

L'anterior implica que l'increment entròpic d'un acumulador de calor amb una temperatura T' i una calor absorbida Q' valgui

$$\Delta S = \frac{Q'}{T'}$$

L'increment de l'energia E_s d'un microestat quàntic s d'un sistema a causa de la variació dels paràmetres externs verificarà

$$-dE_s = dW_s = \sum_i F_{is} \cdot d\lambda_i \text{ amb } F_{is} = -\frac{\partial E_s}{\partial \lambda_i}$$

, on les F_{is} són les *forces generalitzades*.

Si els paràmetres externs varien quasiestàticament, les forces generalitzades tindran en cada instant valors mitjans, corresponents a tots els estats s compatibles amb el macroestat, ben definits i el treball macroscòpic dW valdrà

$$dW = \sum_i \bar{F}_i \cdot d\lambda_i \text{ amb } \bar{F}_i = -\frac{\partial \bar{E}_s}{\partial \lambda_i}$$

Quan varien quasiestàticament els paràmetres externs d'un sistema, tot conservant-se E , ho fa el seu nombre de microestats. Alguns dels nous nivells energètics entraran dins de l'interval $(E, E + \delta E)$ i uns altres sortiran d'ell. Es demostra finalment que la variació de Ω verifica

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \lambda_i} = \frac{1}{kT} \cdot \bar{F}_i$$

i d'aquí obtenim

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \cdot dE + \sum \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \lambda_i} \cdot d\lambda_i = \frac{1}{kT} \cdot (dE + dW) = \frac{dQ}{kT}$$

Veiem, doncs, que, si un sistema evoluciona de forma quasiestàtica, tenim aquesta expressió per a dS :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Com a conseqüència de l'anterior, si els paràmetres externs d'un sistema aïllat tèrmicament varien quasiestàticament, $\Delta S = 0$.

Per calcular l'increment d'entropia d'un procés irreversible entre dos estats d'equilibri d'un sistema, es pot realitzar un procés quasiestàtic entre ambdós. Aleshores tindrem que

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

, suposant que el procés entre els estats a i b sigui quasiestàtic.

En un procés cíclic ($\Delta S = 0$) quasiestàtic d'un sistema al llarg de dos processos isotèrmics, amb intercanvi de calor a través de dues fonts F_1 i F_2 , i dos d'adiabàtics (*màquina de Carnot*) es verifica que

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

, on Q_1 és la calor absorbida des de la font de temperatura T_1 i Q_2 la calor cedida a la font de temperatura T_2 . L'anterior relació pot servir per mesurar la temperatura absoluta.

El rendiment d'una màquina tèrmica com l'anterior valdrà

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Per tant, totes les màquines tèrmiques reversibles treballant amb intercanvi de calor amb dos focus de temperatures T_1 i T_2 i dos processos adiabàtics és el mateix.

6-A partir del 2^{on} principi de la termodinàmica i de les expressions anteriors de l'entropia és immediat el que segueix:

a) No és possible un procés en què el resultat *global* sigui l'extracció de calor des d'una font freda i l'absorció de la mateixa quantitat de calor per una font calenta (*enunciat de Clausius*).

b) No és possible cap procés cíclic d'un sistema (amb $\Delta S=0$) on l'únic resultat sigui l'extracció de calor d'una única font i la producció d'una quantitat equivalent de treball ja que l'increment total de l'entropia seria negativa (*enunciat de Kelvin*). En altres paraules: *no és possible un mòbil perpetu de segona espècie*.

Altrament, un procés cíclic amb l'absorció de calor Q_1 des d'una font a temperatura T_1 i la pèrdua de calor Q_2 a través d'una font a temperatura T_2 ($Q_2 < Q_1$ i $T_2 < T_1$) amb la producció d'un treball $W=Q_1-Q_2$ donarà lloc a un increment entròpic *global*

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

, que no és necessàriament negatiu.

c) El rendiment d'una màquina tèrmica irreversible que treballi entre dues temperatures T_1 i T_2 valdrà en el cas anterior

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Per tant, malgrat que totes les màquines reversibles tenen el mateix rendiment, *qualsevol màquina irreversible té un rendiment menor que una de reversible treballant entre les mateixes temperatures.*

7-Si tenim una màquina de Carnot que absorbeix calor Q_1 a una temperatura T_1 i cedeix Q_2 a una temperatura inferior T_2 tot realitzant un treball W , s'obté immediatament que

$$T_2 = T_1 \cdot (1 - W / Q_1)$$

L'enunciat de Kelvin implica que $W < Q_1$ i, per tant, $T_2 > 0$: *la temperatura del zero absolut és inabastable.*

8-Mentre que el primer principi de la termodinàmica impedeix l'existència del mòbil perpetu de 1^a espècie i el segon principi la del mòbil perpetu de 2^a espècie, cap dels dos nega l'existència del mòbil perpetu de 3^a espècie. Aquest vindria representat per un moviment que continués indefinidament sense aportació energètica. L'anterior no s'ha observat macroscòpicament i necessitaria de l'absència de fricció. Quelcom que se l'aproximaria seria la superconductivitat, si s'ignorés l'energia que cal per refredar el conductor a temperatures superconductores.

9-Quan $T \rightarrow 0^+$ l'energia del sistema correspondrà als nivells fonamentals de les partícules. Aleshores Ω (i l'entropia S) tendirà a un valor constant independent dels paràmetres del sistema macroscòpic i que serà funció únicament de les característiques de les partícules que el formen: *Si $T \rightarrow 0^+ \Rightarrow S \rightarrow S_0$*

L'anterior resultat constitueix *el tercer principi de la termodinàmica* i ens permet donar un valor ben definit a l'entropia.

FÍSICA ESTADÍSTICA

1-Suposem un sistema petit S en contacte amb un focus calorífic S' i que només pugui estar en *un* únic estat s . Amb una interacció gairebé nul·la, l'energia total constant es calcularà

additivament i $E_T = E' + E_s$. La probabilitat que a l'equilibri S estigui a l'estat s amb l'energia E_s vindrà donada per

$$P_s = C' \cdot \Omega'(E_T - E_s) \text{ amb } \sum_s P_s = 1$$

A partir dels desenvolupaments

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E_T - E_s) &= \ln \Omega'(E_T) - \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \cdot E_s \Rightarrow \\ \Rightarrow \Omega'(E_T - E_s) &= \Omega'(E_T) \cdot \exp(-E_s / kT) \end{aligned}$$

, arribem a $P_s = \exp(-E_s / kT) / Z$ amb $Z = \sum_s \exp(-E_s / kT)$, on

Z és la funció de partició. La distribució de probabilitat anterior s'anomena *distribució canònica*. La suma que figura a la funció de partició s'estén a tots els possibles estats, incloent-hi els que són deguts a les degeneracions energètiques.

2-Partim ara d'un sistema de partícules amb energia mitjana total \bar{E} concreta. Si en el nivell s del sistema amb energia E_s tenim n_s microestats, el conjunt estadístic dels n microestats de tot el sistema verificarà aquesta relació:

$$\sum_s n_s \cdot E_s = n \cdot \bar{E}$$

Si un microestat del sistema total està en l'estat s , els $n-1$ restants tindran una energia combinada $n \cdot \bar{E} - E_s$ i, si n és molt gran, podrem fer un raonament similar al que hem realitzat abans i considerar que aquest microestat concret s'obté per la interacció del sistema amb un sistema equivalent format per la resta de microestats. En conseqüència, a l'equilibri trobem la mateixa distribució canònica anterior.

En general es pot trobar una funció de partició Z per a un sistema qualsevol i es demostra que ella ens permet el càlcul de les seves magnituds macroscòpiques. Si coneixem les partícules del sistema i les seves interaccions podrem calcular els estats quàntics i Z . Aquest càlcul és sovint difícil quan les interaccions són importants. Tanmateix, si les interaccions són negligibles i les energies additives, el procés és més senzill.

El gran avantatge de Z sobre Ω està que Z inclou *tots* els estats, mentre que a Ω figuren *únicament* els estats amb energies compreses entre E i $E+\delta E$, la qual cosa complica molt els càlculs.

3-Estudiem un sistema clàssic en equilibri a la temperatura T . Suposem que la seva energia total es pugui expressar en la forma $E=\sum a_i p_i^2+f(q)$, on p_i són els impulsos generalitzats i $f(q)$ una funció de les coordenades generalitzades. A partir de la funció de distribució canònica es demostra que el valor mitjà de $a_i p_i^2$ és $0.5kT$. Igualment, si $f(q)$ és una suma de termes quadràtics de les coordenades generalitzades el valor mitjà de cada terme de la suma és també $0.5kT$. Aquesta important conclusió constitueix el *teorema d'equipartició de l'energia* entre els distints graus de llibertat.

L'anterior resultat és aproximadament vàlid quànticament si estem en zones on la separació energètica entre nivells verifica $\Delta E \ll kT$, però no ho és quan ens trobem a prop de l'estat fonamental on els nivells energètics estan molt separats.

Si $\sum a_i(p_i^2)$ és l'energia cinètica d'un sistema deguda exclusivament als tres components de les velocitats de translació de les N partícules i l'energia potencial d'interacció $g(q)$ és negligible, el valor mitjà de l'energia del sistema serà

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

4-Partim ara d'un conjunt de partícules idèntiques en equilibri a la temperatura T i amb interacció negligible (*gas ideal*). Cada partícula pot estar en un estat quàntic s d'energia ε_s . Si hi ha n_s partícules a l'estat genèric s , tindrem un microestat Φ de N partícules i energia E_Φ i es verificarà que

$$E_\Phi = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots = \sum_s n_s \cdot \varepsilon_s \quad i \quad \sum_s n_s = N$$

La funció de partició valdrà

$$Z = \sum_\Phi \exp(-E_\Phi / kT)$$

i la suma es farà per a tots els valors possibles dels n_s .

Podem distingir-ne aquests casos:

a) *Estadística de Maxwell-Boltzmann*

Les partícules són *clàssiques* i distingibles i, per tant, hi ha estats diferents encara que els conjunts $\{n_1, n_2, \dots\}$ dels n_i sigui el mateix. Els n_1, n_2, \dots poden prendre tots els valors amb la restricció $n_1 + n_2 + \dots = N$.

b) *Estadística de Bose-Einstein i del fotó*

Es tracta de *bosons* i ens trobem amb el mateix cas anterior, però amb les partícules indistingibles: el conjunt $\{n_1, n_2, \dots\}$ determina l'estat quàntic.

En el cas dels fotons, que poden ser emesos i absorbits per les parets, no hi ha la restricció $n_1 + n_2 + \dots = N$.

c) *Estadística de Fermi-Dirac*

Aquí tenim *fermions*, les partícules són indistingibles, en cada estat només pot haver-hi una partícula i cal la restricció $n_1 + n_2 + \dots = N$.

L'estadística de *Maxwell-Boltzmann* s'obté també com a límit de les de *Bose-Einstein* i *Fermi-Dirac* per a molt petites concentracions del gas o temperatures elevades.

A partir de la distribució canònica podem arribar a trobar el nombre mitjà de partícules en cada estat per a cadascuna de les estadístiques anteriors. En el cas d'un gas de fotons obtenim

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\exp(\varepsilon_s / kT) - 1}$$

El nombre d'estats per unitat de volum es pot deduir de l'estudi quàntic d'una partícula lliure que hem realitzat al capítol 7, com a aplicació de l'equació de *Schrödinger*.

Amb els resultats anteriors i la relació $\varepsilon = \hbar w$ podem conèixer la densitat mitjana d'energia $\mathbf{W}(w, T)$ a l'interval entre w i $w + dw$:

$$\mathbf{W}(w, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{w^3 dw}{\exp(\hbar w / kT) - 1}$$

Aquesta expressió, equivalent a la deduïda per *Planck* a partir d'una concepció maxwelliana clàssica de l'electromagnetisme i d'una quantificació purament formal (foren *Einstein* i *Ehrenfest* els qui primerament s'adonaren que calia la *quantificació explícita* per poder derivar-la correctament), desemboca en la de *Wien* per a

frequències altes i la de *Rayleigh-Jeans* per a frequències baixes, ambdues conegudes a finals del segle XIX. Ella ens dóna l'estructura espectral del gas de fotons i, per integració, la densitat total mitjana d'energia $\mathbf{W}(T)$:

$$\mathbf{W}(T) = \frac{\pi^2}{15} \cdot \frac{(kT)^4}{(ch)^3}$$

Per tant, per al cas d'un gas de fotons amb temperatura T trobem la llei de *Stefan-Boltzmann*: la densitat mitjana total d'energia és proporcional a T^4 .

El problema de la radiació d'un cos de temperatura T és extraordinàriament complex, si hem de tenir en compte l'emissió fotònica detallada de tots els àtoms. Tanmateix, quan estudiem l'emissió fotònica d'un cos de temperatura T en equilibri tèrmic amb un gas de fotons podem arribar a obtenir-ne resultats fàcilment mitjançant raonaments estadístics senzills. La potència d'emissió $\mathbf{P}(w, T) \cdot dw$ per unitat d'àrea a l'interval entre w i dw és

$$\mathbf{P}(w, T)dw = a(w) \cdot \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \cdot \frac{w^3 dw}{\exp(\hbar w / kT) - 1}$$

, on $a(w)$ és el coeficient d'absorció del cos (per al cos negre val 1). Aquesta relació funcional amb la freqüència impedeix l'emissió d'una energia total infinita, com passava amb les formulacions de la radiació, prèvies a la quantificació de l'energia. La funció que multiplica $a(w)$ és universal, d'acord amb la 1^a llei de Kirchhoff. Si $a(w)=a$ és independent de w , calcularem per integració la potència total radiada per unitat d'àrea:

$$\mathbf{P}(T) = a \cdot (\sigma T)^4 \text{ amb } \sigma = \frac{\pi^2}{60} \cdot \frac{k^4}{c^2 \hbar^3}$$

Finalment, per als *fermions* i *bosons* es verifiquen les distribucions de *Fermi-Dirac* i de *Bose-Einstein*, respectivament,

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\exp((\epsilon_s - \mu) / kT) + a}$$

, on a val +1 per als fermions i -1 per als bosons i μ és el potencial químic (vegeu més endavant en aquest mateix apèndix) que depèn de T i que per als fotons és nul.

L'aparició de μ és deguda a la restricció del nombre total N de partícules, la qual cosa no ocorre amb els fotons.

En l'estudi del gas electrònic a $T=0K$, μ representa l'energia màxima ocupada o *energia de Fermi* (E_F): tots els nivells fins a l'energia de *Fermi* estan ocupats. En augmentar la temperatura el nou valor de μ representa l'energia per a la qual el nombre d'ocupació val 0.5 i està situat dins de la banda prohibida dels semiconductors i superconductors. La disminució dels nombres d'ocupació dels nivells inferiors a μ queda exactament compensat per l'augment dels corresponents als nivells superiors a aquell.

TERMODINÀMICA DE L'UNIVERS

1-Com influeix la gravitació en el nombre d'estats quàntics possibles i , per tant, en el de microestats Ω o en la funció de distribució Z , que ens permeten el coneixement de l'entropia de l'univers i de la seva evolució? En presència de la gravetat té una entropia més gran una estructura com l'actual amb subestructures agrupades (estrelles, galàxies,...) que una de més uniforme com la que correspondria a l'estat d'equilibri tèrmic inicial (tinguem en compte que sense una atracció gravitatòria significativa ocorre el contrari i que l'equilibri tèrmic és un estat altament probable amb una gran entropia): l'augment de microestats és degut a les energies més elevades de les partícules a causa de l'atracció gravitatòria i a la presència dels fotons en els processos de fusió.

En el cas d'un univers tancat, la resposta a la pregunta anterior hauria de permetre la distinció entre un començament amb baixa entropia i un final amb alta entropia i la introducció de la irreversibilitat, que marca el segon principi de la termodinàmica. Tenint en compte la inestabilitat gravitatòria inherent a la no-linealitat de la relativitat general (pensem que l'univers estàtic inicial d'*Einstein* amb la introducció de la constant cosmològica seria altament inestable front les fluctuacions), sembla que la unió entre la relativitat general i la física quàntica, introduiria els elements necessaris perquè una bifurcació recurrent cap a l'estat inicial no fos possible i aquest fos ben diferent de l'estat final.

El nombre d'estats compatibles amb un tensor de *Weyl* que tendeixi a infinit és molt més gran que el corresponent a un ten-

sor de *Weyl* nul. Això, conjuntament amb la condició de contorn de $Weyl=0$ a l'inici de l'univers, explicaria la 2^a llei termodinàmica.

A partir d'una inestabilitat inicial del buit quàntic, el contingut material i entròpic de l'univers podria tenir el seu origen en la formació i evaporació de forats negres primordials. L'augment de l'entropia de l'univers es realitzaria essencialment en aquests temps primigenis i el seu valor es podria contemplar fonamentalment a partir de la relació entre el nombre de fotons i de barions ($\cong 10^9$ actualment). Després del període inicial l'expansió es realitzaria pràcticament de forma adiabàtica amb un increment relatiu de l'entropia petit i la irreversibilitat i la fletxa del temps estarien marcats essencialment pels primers instants de vida de l'univers.

Tot l'anterior ens ha conduït a nous desenvolupaments de la termodinàmica: *la termodinàmica gravitacional*.

2-A través de les equacions d'*Einstein* i de la mètrica *R-W* podem arribar al coneixement general de l'evolució temporal del factor d'escala $S(t)$ i de les densitats energètiques de les diferents partícules. Per a això, el tensor $T^{\alpha\beta}$ hauria de reflectir convenientment els canvis inherents a les distintes etapes per les quals l'univers transcorre. A través de les distribucions estadístiques teòriques de fermions i bosons/fotons, que abans hem comentat, i seguint el camí, que hem vist anteriorment en el cas dels fotons, per calcular la seva densitat energètica, podem arribar a conèixer l'evolució temporal $T(t)$ de la temperatura de cada col·lectiu interactiu,. Per a cada instant podem saber, doncs, les distribucions estadístiques de les energies de les partícules existents i, per tant, serem capaços de calcular les seccions eficaces mitjanes de les interaccions quàntiques possibles i les probabilitats de totes les reaccions en què aquelles participen. D'aquesta manera tindran la seva explicació les formacions d'hadrons i la nucleosíntesi primordial de l'hidrogen, heli i liti, fonamentalment. També rebran explicació els desacoblaments dels diferents col·lectius quan la secció eficaç de les reaccions en què participin vagi minvant.

La presència d'efectes dissipatius ens conduirien, amb l'estudi del fluid còsmic a través de *l'equació de Navier-Stokes*, a geometries de *Bianchi* més complicades que les de *Robertson-*

Walker i a una acceleració de la hipotètica mort tèrmica de l'univers (és el nostre univers un sistema aïllat?) que apareixeria en l'estat d'equilibri final després d'assolir-se un valor màxim de l'entropia amb la desaparició definitiva dels gradients tèrmics.

3-Després de la fase inflacionària i durant la vida inicial de l'univers els diferents col·lectius interaccionaran amb processos de creació-destrucció ràpids en comparació a la velocitat d'expansió, amb la qual cosa l'equilibri termodinàmic es mantindrà en tot moment, els processos seran quasiestàtics amb $dQ=0$ i no hi haurà creació d'entropia (el contrari del que ocorre en la ràpida inflació i en els seus moments anteriors).

Durant els primers temps les partícules seran relativistes degut a l'elevada temperatura. Aleshores, la densitat energètica total serà proporcional a la quarta potència de la temperatura T (vegeu el camí seguit a l'apartat anterior per a un gas de fotons):

$$\rho = \frac{\pi^2}{30} g(T) \cdot \frac{(kT)^4}{(ch)^3} \text{ amb } g(T) = \sum_i (g_{iB} + \frac{7}{8} g_{iF})$$

Com a conseqüència del principi d'equipartició de l'energia, aplicable quànticament en la zona d'altres energies, la densitat del nombre de partícules és proporcional a T^3 .

Al factor demogràfic $g(T)$ figuren tots els bosons i fermions que hi hagi amb els seus factors de multiplicitat, que tenen en compte aspectes com els espins i l'existència de les antipartícules. Així, tenim el factor 2 per als fotons, el 2 per cada tipus de neutrí-antineutrí conjunt, el 4 per als electrons-positrons, etc. La constant addicional $7/8$ per als fermions és degut que l'estadística de *Fermi-Dirac* és diferent de la de *Bose-Einstein*.

L'entropia d'un gas relativista és proporcional al seu nombre de partícules. Amb una densitat del nombre de partícules proporcional a T^3 i a partir de les equacions gravitatòries a l'univers primigeni, on la curvatura k té una influència negligible i no tindrem en compte la constant cosmològica, arribem a la conclusió que *l'entropia total conservada* d'un col·lectiu de l'univers en interacció verifica

$$S \propto g_{int}(T) \cdot R^3(t) \cdot T^3$$

, on hem anomenat $R(t)$ el factor d'escala i g_{int} és el factor demogràfic de les partícules en interacció.

Mentre no variï $g_{int}(T)$, la temperatura tindrà una relació inversament proporcional amb el factor d'escala.

El factor $g_{int}(T)$ té dues caigudes considerables: les que són degudes a les anihilacions quark-antiquark i electró-positró.

4-Quan un col·lectiu es desacobli de la resta, ell evolucionarà, *tot conservant separatament la seva entropia i deixant de contribuir al factor g_{int} dels altres components*. En la seva evolució tindrà una distribució espectral funció de la temperatura pròpia que anirà disminuint en augmentar el factor d'escala. L'espectre energètic dependrà del caràcter fermiònic o bosònic/fotònic del col·lectiu. Això és el que passarà, primerament, amb el desacoblament dels neutrins i, posteriorment, amb el dels fotons.

Amb l'anihilació dels electrons-positrons el factor g_{int} caurà des del $2+4.7/8$ dels fotons i dels electrons-positrons al 2 dels fotons, segons la proporció $(11/2):2=11/4$. Aquest procés es desenvoluparà amb conservació de l'entropia i la temperatura fotònica, inicialment igual a la dels neutrins ja desacoblats, augmentarà en relació a la d'aquests, segons la relació

$$\frac{T_{fotons}}{T_{neutrins}} = (11/4)^{1/3}$$

En una època en què les partícules tenen velocitats properes a la de la llum la densitat d'energia ρ_r és proporcional a la quarta potència de la temperatura. Altrament, en una època material, constituïda fonamentalment per partícules no relativistes, la densitat d'energia ρ_m ho és a la seva tercera potència:

$$\rho_r \propto T^4 \quad \rho_m \propto T^3$$

Quan tenim una mescla radiativo-material interactiva, per a temperatures elevades dominarà el component radiatiu, mentre que a baixes temperatures ho farà el material. Per a una temperatura crítica hi haurà un equilibri entre ambdós. Això ocorre al voltant dels 4000K.

Per a temperatures inferiors a la crítica apareixerà finalment el desacoblament de la radiació fotònica. Els fotons que es desacoblin mantindran la seva temperatura superior a la dels neu-

trins. Aquesta diferència de temperatures es va assolir amb l'anihilació dels electrons-positrons ocorreguda abans d'arribar a la temperatura crítica. La presència de dues temperatures diferents és deguda a la no interacció tèrmica entre els fotons i els neutrins.

La densitat fotònica del fons còsmic de microones és de l'ordre d'uns 10^9 fotons/m³, molt semblant al del conjunt dels tres tipus de neutrins i molt superior al de 0.25 àtoms /m³.

Aquest nombre tan gran de neutrins residuals podria condicionar el model i evolució de l'univers, si les seves masses fossin suficientment elevades.

IRREVERSIBILITAT TERMODINÀMICA²⁶

Un sistema aïllat evoluciona des del seu estat inicial de no-equilibri a un d'equilibri mentre la seva entropia total augmenta ($\Delta S \geq 0$) fins assolir un valor màxim. D'aquest principi general per als sistemes aïllats es pot deduir l'evolució de sistemes no aïllats sotmesos a condicions especials amb aquestes conclusions:

a) En un sistema amb els seus paràmetres externs fixats i en contacte amb un focus amb temperatura constant T_f es verifica que $\Delta(E - T_f \cdot S) \leq 0$.

Si la temperatura T d'un sistema és igual a T_f , la seva *energia lliure de Helmholtz* F disminueix, $\Delta F = \Delta(E - T \cdot S) \leq 0$, fins arribar a un valor mínim quan s'assoleix l'equilibri amb el focus. El *potencial químic* μ d'un gas amb N partícules val $\mu = \partial F / \partial N$ i apareix en les distribucions estadístiques de fermions i bosons.

b) En un sistema amb els seus paràmetres externs fixats, excepte el seu volum, i en contacte amb un focus amb la temperatura T_f i la pressió P_f constants es verifica que $\Delta(E - T_f \cdot S + p_f \cdot V) \leq 0$.

Si la temperatura T i la pressió P d'un sistema coincideixen amb les T_f i P_f , respectivament, la seva *energia lliure de Gibbs* G decreix, $\Delta G = \Delta(E - TS + PV) \leq 0$, fins assolir un valor mínim quan s'arriba a l'equilibri amb el focus.

En qualsevol dels dos casos anteriors el sistema evoluciona cap a un *atractor*, si inicialment es roman dins del *domini de l'atracció*, tot oblidant les condicions inicials que l'han dut a ell.

L'estat d'equilibri és un estat *estable*: les fluctuacions que allunyen el sistema de l'equilibri són superades i l'equilibri restaurat.

Per als sistemes *no gaire allunyats de l'equilibri* la relació entre els diferents *fluxos* i les *forces generalitzades* (per exemple, entre els fluxos de calor o de matèria i els gradients de temperatura o de concentració, respectivament) és *lineal*:

$$J_i = \sum c_{ik} \cdot X_k$$

, on els J_i representen els fluxos i les X_k les forces generalitzades. Les relacions recíproques d'Onsager, $c_{ik}=c_{ki}$, ens expressen, en concret, el fet que, si un gradient de temperatura afecta un procés de difusió, aleshores també un gradient de concentració afectarà la transmissió de la calor.

Per a estats *no gaire allunyats de l'equilibri* el sistema pot evolucionar fins a un estat *estacionari* de no-equilibri amb interacció amb un mitjà extern, gràcies a processos *dissipatius*. L'estat estacionari té la propietat que les seves variables macroscòpiques no canvien. L'anterior és possible, gràcies a l'intercanvi de calor amb l'exterior que origina un augment entròpic total, malgrat no variar l'entropia del sistema de l'estat estacionari (pensem, per exemple en la transmissió de calor entre dues fonts a través del nostre sistema gràcies a un gradient tèrmic constant). Amb un estat estacionari la producció *total* d'entropia és la *mínima* possible compatible amb els lligams del sistema. L'estat estacionari és també un estat *estable*, on les fluctuacions són finalment superades, i actua com a un *atractor* amb l'oblit de les condicions que han permès d'arribar a ell. L'estat d'equilibri és un cas especial de l'anterior amb fluxos, forces generalitzades i producció d'entropia nuls.

Quan ens situem *lluny de l'equilibri* tot l'anterior canvia radicalment: estem en el domini de la *no-linealitat* i de la *inestabilitat* i les fluctuacions *s'amplifiquen*. Com a conseqüència, hi ha *bifurcacions* (Thom en la seva teoria de les catàstrofes classifica els diferents tipus de bifurcació) amb l'*elecció aleatòria* de les branques possibles i l'aparició d'*estructures dissipatives ordenades* gràcies a l'augment entròpic de l'ambient. A les estructures dissipatives apareix la *no-homogeneïtat*, la *comunicació* entre les parts

i la *coherència* en l'evolució conjunta com a un *tot* (*holisme*). Les estructures dissipatives apareixen a través de *l'ordre per fluctuacions* i, un cop formades, poden mantenir l'estabilitat en un rang molt gran de perturbacions. Aquesta estabilitat pot ocórrer gràcies a la *percepció* ambiental i interna que a través de *l'intercanvi d'informació*, a més dels de massa i energia, els permet reaccionar adientment als canvis exteriors i interiors (en particular, les plantes realitzen la fotosíntesi amb reducció entròpica a partir de l'absorció de l'energia electromagnètica de baixa entropia, amb pocs fotons molt energètics, i la irradiació de gairebé tota l'energia d'alta entropia, amb molts fotons poc energètics). Més enllà, però, esdevé el *caos* del no-equilibri que actua a nivell macroscòpic global.

La simetria que pogués posseir el conjunt de branques de les bifurcacions possibles romandria trencada en fer l'elecció d'una d'elles que, en paraules de *Gell-Mann*, serien "accidents congelats" (és el mateix que passa amb la ruptura espontània de simetria de la unificació electrofeble quan fem una elecció concreta dins d'un conjunt infinit i simètric i el que *potser* ocorri amb l'elecció de les quatre bases de l'ADN o amb la seva asimetria espacial).

Les estructures dissipatives tenen moltes de les característiques pròpies de la vida. Aquesta, doncs, podria aparèixer en situacions molt allunyades de l'equilibri a través de successives bifurcacions i mantenir-se estacionària, mitjançant l'intercanvi d'energia, matèria i *informació* amb l'ambient, tot evitant el seu creixement entròpic i la mort corresponent a l'equilibri final dels sistemes aïllats. L'aparició i creixement de la vida vindria marcada per *la seva història* que donaria lloc a través de la irreversibilitat a un temps creador, lluny de la reversibilitat de les equacions evolutives quàntiques o dinàmiques.

Les estructures de la vida se situen dins de l'àmbit de la *complexitat*. La complexitat, amb l'aparició de *regularitats*, apareix en un estadi intermedi entre l'homogeneïtat i l'aleatorietat. La primera correspondria a la perfecció morta i ordenada d'un cristall i la segona al desordre total. En situacions molt allunyades de l'equilibri trobem dins de la complexitat el *caos determinista*, d'aparença aleatòria, però amb un ordre "amagat" dins dels caos aparent. Amb el temps, independentment de l'equació no lineal

original, apareix un comportament *universal*, d'acord amb les conclusions de *Feigenbaum*,

La coherència inherent a la complexitat podria obtenir-se a través d'una *estructura fractal* infinitament *repetitiva i comunicativa* on el tot estaria contingut en cadascuna de les seves parts.

Aquesta estructura permetria també l'existència a l'espai de les fases d'estats evolutius restringits en un domini finit de tal manera que les seves trajectòries no tinguessin punts recurrents i, per tant, fossin potencialment de longitud infinita: es tractaria dels *atractors estranys* amb *estructura fractal*, estudiats per *Mandelbrot*, *Lorentz*, *Thom* i *Smale*.

Un *atractor fractal* "ocupa un espai" diferent al de les varietats convencionals (això defineix la seva *dimensió fraccionària*) i seria l'alternativa als més convencionals de *punt fix* o de *cicle límit* a l'espai fàsic. En un conjunt format per N cèl·lules (segments, quadrats, cubs, hipercubs, etc.) de costat u la seva dimensió d es defineix per la relació següent:

$$d = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln(1/u)}$$

Els atractors estranys són extraordinàriament sensibles a les condicions inicials i permeten explicar molts fenòmens quotidians, com la turbulència i els canvis climàtics. En no aparèixer en ells cap periodicitat, cal distingir-los dels fenòmens aleatoris purs.

Sense renegar de la reversibilitat, *Boltzmann* va fonamentar la irreversibilitat a partir del decreixement temporal d'una funció, coincident formalment amb el valor oposat de l'entropia de *Shannon*, mitjançant l'equació evolutiva de les probabilitats dels estats, equivalent a un procés de *Markov* de primer ordre (vegeu l'apèndix 6). Consumit per la incompatibilitat entre reversibilitat i irreversibilitat, *Boltzmann* no va poder veure confirmar en vida el camí que va seguir amb el significat pregon de les probabilitats que figuraven a la seva teoria. Ell no podia conèixer en el seu temps l'extraordinària sensibilitat de la majoria dels sistemes davant de les condicions inicials, com varen estudiar *Hadamard*, *Duhem* i *Poincaré*. La impossibilitat de fixar el punt inicial de l'espai clàssic de les fases o del microestat quàntic, a causa de les fluctuacions inevitables, ens du a la noció de *gra gros* o "coarse

graining" i a la introducció de la funció de distribució estadística, en el primer cas, o de la matriu de densitat, en el segon. Només els sistemes més senzills són dòcils als cants de sirena de la reversibilitat!

La sensibilitat a les condicions inicials i la interacció amb la resta de l'univers originarien la irreversibilitat; i el *teorema de recurrència de Poincaré* amb l'*ergodicitat* teòrica, que apropiaria un sistema *finit* tant com volguéssim a tots els estats possibles, seria foragitat a causa del temps enorme necessari per assolir aquella. En aquest sentit, l'essència intemporal de *Parmènides* i la dinàmica d'*Heràclit* i, amb elles, l'eternitat i el temps podrien ser reconciliats. *La fletxa termodinàmica del temps, en definitiva, està associada a sistemes macroscòpics amb moltes molècules, mentre que a nivell quàntic és probablement inexistent.* El nostre món és el de la temporalitat i de la irreversibilitat, però podria estar governat per lleis reversibles. L'anterior no és contradictori,... perquè la realitat immediata no és tota la realitat. En la carta d'*Einstein* dirigida a la vídua i al fill del seu amic *Besso* aquell els consolava tot afirmant la il·lusió del temps. Podríem nosaltres afirmar ensems la veritat "local" del nostre temps vital i la seva insuficiència "global" davant d'una realitat que ens ultrapassa?

Al principi de l'univers es fixaren, probablement de forma aleatòria a partir d'una fluctuació quàntica local que la inflació amplià, les condicions que crearen la *fletxa termodinàmica del temps*, a partir d'una entropia inicial relativament petita.⁵ En conseqüència, *la fletxa cosmològica* de l'evolució de l'univers coincidiria amb la fletxa termodinàmica creada en els seus orígens. *La fletxa electromagnètica* (la radiació d'un cos surt d'ell i mai s'inverteix entrant en ell tot conservant la seva estructura!) té, òbviament, el mateix sentit que la termodinàmica.

Per què coincideix aquesta, però, amb la fletxa psicològica? El raonament que segueix ens ho pot fer entendre. La nostra experiència vital va associada a una estructuració més complexa de la nostra ment a través del coneixement adquirit. La memòria cerebral serà menys caòtica i la seva entropia disminuirà en passar ella d'un estat desordenat a un d'ordenat. Tanmateix, es demostra que l'ordenació cerebral i el seu record només són possibles a través d'una aportació energètica que origini un augment de

l'entropia externa superior a la disminució entròpica de la nostra memòria, com passa amb els ordinadors convencionals, i les fletxes termodinàmica i psicològica també coincidiran.

Quan un sistema macroscòpic canvia i el seu nombre de microestats compatibles disminueix, també ho fa la nostra ignorància sobre el microestat concret en què es troba. La disminució entròpica del sistema dóna lloc a un increment positiu del seu valor negatiu (*neguentropia*). Aquest té una correspondència amb la disminució de la incertesa del nostre coneixement previ i de la nostra informació mitjana en adquirir un coneixement concret (vegeu l'apèndix 6). Tanmateix, com hem vist amb anterioritat, el 2^{on} principi de la termodinàmica no es viola mai, quan afegim a l'entropia convencional el terme entròpic corresponent al procés cíclic per adquirir i esborrar la informació que necessiten els "dimonis maxwellians" per disminuir l'entropia d'un sistema.

És coneguda la frase d'*Einstein* en què ell afirmava que el més incomprendible era que l'univers fos comprensible. És altament probable també que el més comprensible és que molt més sovint l'univers sigui incomprendible per a la nostra pobra ment macroscòpica aliena a les interioritats reversibles quàntiques. L'esperit de la carta anterior d'*Einstein* permetria afirmar que aquest signaria amb un somriure el que acabem de dir.

La "compatibilitat" de la irreversibilitat macroscòpica amb la reversibilitat microscòpica és conflictiva. Amb la *sola* presència de les probabilitats i la manca de la informació de les funcions d'ona, els *processos de Markov* (vegeu l'apèndix 6) i els *K-ergòdics de Kolmogorov* ens permeten l'atansament a la irreversibilitat macroscòpica a partir de lleis microscòpiques reversibles.

Potser triomfin finalment els pensaments de *Newton*, que en la correspondència amb *Leibniz* a través del seu portaveu, *Clarke*, defensava l'obertura "no newtoniana" cap a la novetat, i de *Prigogine*, quan afirma que la reversibilitat i la linealitat són casos particulars de la irreversibilitat i la no-linealitat. I en aquest darrer cas, no estaria la no-linealitat gravitatòria, seguint *Wald*, al darrera de l'asimetria temporal i de la irreversibilitat essencials?