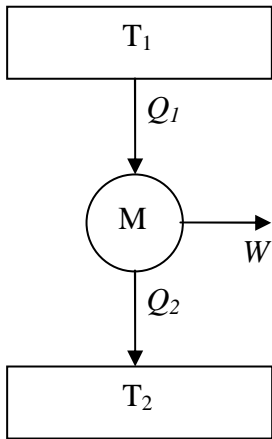


**Clase 4: Segundo Principio – Entropía**

La visión microscópica del 2do principio nos mostraba su significado  $\Rightarrow$  no se puede pasar espontáneamente del desorden al orden o, lo que es equivalente, hay un sentido definido para toda evolución. Vamos a ver esto desde otro punto de vista y vamos a encontrar una forma de “cuantificar” lo que nos dice el 2do principio.

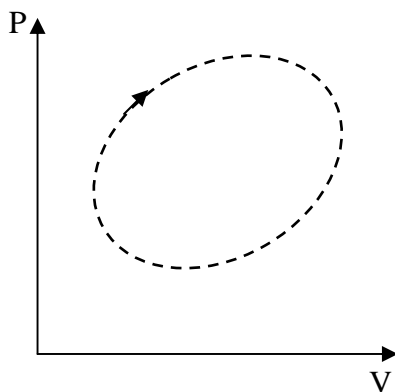


En la clase anterior, encontramos una sencilla relación entre los calores absorbidos y cedidos, y las temperaturas de las fuentes para una máquina térmica reversible trabajando entre dos fuentes:

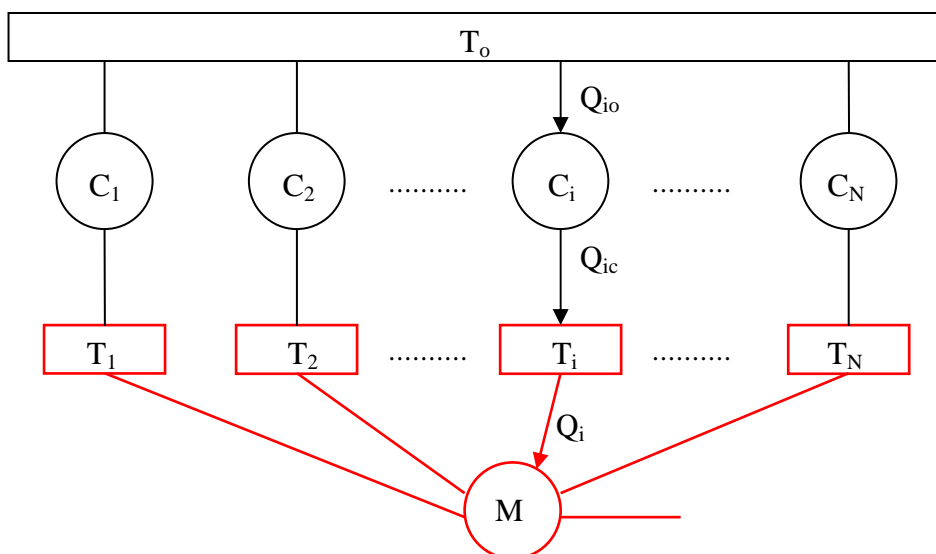
$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (1)$$

Vamos a ver si podemos encontrar una relación más general, es decir para un sistema que realice un ciclo, reversible o irreversible, en contacto con múltiples fuentes.

Esto, por ejemplo, aplica al sistema de la figura:



La línea punteada indica que el ciclo es irreversible (podría también ser reversible). En un ciclo como este, el sistema atraviesa múltiples isothermas y cada vez que pasa de una a otra (de T a T+dT) absorbe o cede una cantidad diferencial de calor, Es decir, es como si estuviera en contacto con múltiples fuentes. Vamos a encontrar una relación que ligue el calor intercambiado con las temperaturas de las fuentes. Para ello, vamos a modelar este proceso, discretizándolo.



Lo que está marcado en línea roja representa al sistema M que realiza el ciclo, en contacto con las fuentes (en este caso discreto, las isothermas que atraviesa están representadas por las fuentes  $T_1...T_N$ ). Las líneas representan los intercambios de calor entre M y las fuentes (no tienen sentido, para indicar que pueden ser calores absorbidos o cedidos por M).

La única línea que sale solo de M indica el trabajo cedido/entregado por/a M (no lo sabemos *a priori*). Para poder usar la relación (1), adosamos a nuestro sistema una serie de máquinas térmicas **reversibles**  $C_1...C_N$ , que

trabajan entre una única fuente  $T_o$  y las fuentes  $T_1...T_N$ . Estas máquinas trabajan de tal manera que, por ej., el ciclo  $C_i$  (que trabaja entre  $T_o$  y  $T_i$ ) es tal que entrega (recibe)  $Q_{ic}$  a (de)  $T_i$  y  $M$  recibe (entrega)  $Q_i$  de (a)  $T_i$ , de tal manera que  $|Q_i| = |Q_{ic}|$  (notar que tienen signo diferente). Es decir, por ej, como se ve en el esquema,  $C_i$  entrega a  $T_i$  la misma cantidad de calor que recibe  $M$  de  $T_i$ . Parece un trabalenguas, pero es claro mirando el esquema.

- La cantidad de calor que absorbe  $C_i$  de  $T_o$  es:

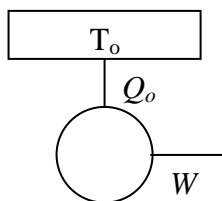
$$Q_{io} = -\frac{T_o}{T_i} Q_{ic} = \frac{T_o}{T_i} Q_i \quad (\text{notar el cambio de signo entre } Q_{ic} \text{ y } Q_i)$$

La fuente  $T_o$  “entrega” (o recibe, no sabemos) una cantidad de calor  $Q_o$ :

$$Q_o = \sum_{i=1}^N Q_{io} = T_o \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (\text{usamos la relación (1)})$$

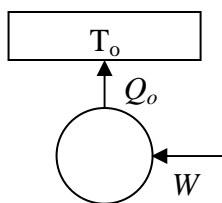
En cada una de las fuentes  $T_1...T_N$ , todo lo que entra, sale, por lo que pueden ser reemplazadas por un conductor térmico, y el resultado neto de todo este sistema compuesto es que  $M$ ,  $C_1...C_N$  reciben de la fuente a  $T_o$  una cantidad de calor  $Q_o$  (como si  $T_1...T_N$  no estuvieran).

El sistema es equivalente a:



Como es un ciclo, el trabajo total  $W$  tiene que ser igual a  $Q_o$ . Si  $W > 0$ , eso violaría el postulado de Lord Kelvin.

Luego, la única posibilidad es que:



Por lo tanto,  $Q_o \leq 0$ , con lo que:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (2)$$

Aquí, la posible irreversibilidad la pone  $M$ ; si  $M$  fuera reversible, se podría describir todo el ciclo en sentido inverso, con lo que las  $Q_i$  cambiarían e signo. Por lo tanto, para el ciclo invertido:

$$\sum_{i=1}^N -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (3)$$

Para que se cumplan (2) y (3), la única posibilidad en el caso reversible es que:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{para un ciclo reversible.}$$

En lo que acabamos de hacer, el sistema intercambia calor con un número finito de fuentes. Si el intercambio de calor se realiza con una distribución continua de fuentes (o sea, va atravesando las sucesivas isotermas), el resultado anterior resulta:

$$\oint \frac{dQ}{T_F} \leq 0 \quad \text{donde el } = \text{ vale para un ciclo reversible. Esta desigualdad se llama } \textit{desigualdad de Clausius}.$$

Notar que las temperaturas son las temperaturas de las fuentes (no del sistema; si el ciclo es irreversible, el sistema no tiene bien definida su temperatura). Si el ciclo es reversible, necesariamente, la temperatura del sistema tiene que ser, punto a punto, la temperatura de la fuente, ie:

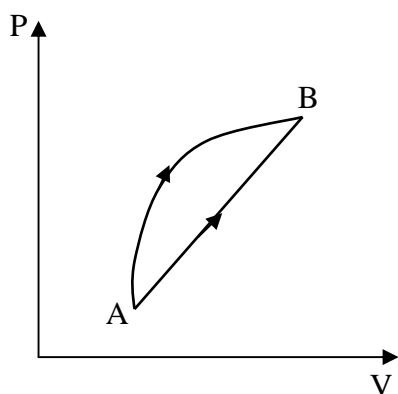
$$T = T_F$$

por lo que, para un ciclo reversible, entonces:

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_R = 0 \Rightarrow \oint dS = 0$$

donde el subíndice R indica que el cálculo se hace sobre un camino reversible. Luego, se ve que, *calculado sobre un camino reversible*, la cantidad  $dS = \frac{dQ}{T} \Big|_R$  es un diferencial exacto y la función **S es una nueva**

**función del estado** (o función potencial o función de punto). Esta función, a la que llegamos aplicando solo el 2do principio, se la denomina **entropía**. Por ser una función del estado, va a estar bien definida para cada estado de equilibrio. No debe confundirnos el hecho que esta función tenga una definición a través de una integral (es algo similar a lo que sucede con la energía potencial). Por ejemplo, calculemos la diferencia de entropía entre dos estados A y B:



$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_R = S(B) - S(A) \quad (4)$$

La pregunta es, qué camino reversible uso para calcular la integral? Cualquiera! En el esquema se muestran dos cualesquiera. La entropía es una función del estado, por lo que siempre el resultado va a ser  $S(B) - S(A)$ , es decir, la función evaluada en cada uno de los estados. La integral NO depende del camino seguido, pero su definición nos pide queelijamos un camino reversible. Es decir, puede ser que nuestro sistema

haya seguido un camino irreversible para ir de A a B, pero eso no cambia que su diferencia de entropía sea (4). Como toda función de estado que se define a través de una integral, la función entropía queda definida a menos de una constante arbitraria. La forma de determinar esa constante es elegir un estado de equilibrio arbitrario (estado de referencia) y asignar a ese estado un valor de entropía cualquiera. Por ejemplo, supongamos que elegimos un estado O de referencia y asignamos a ese estado un valor de entropía  $S(O)=0$ . Entonces, la entropía del estado A será:

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T} \Big|_R \quad \text{donde R es } \textit{cualquier} \text{ camino reversible que conecte el estado de referencia O con el estado A.}$$

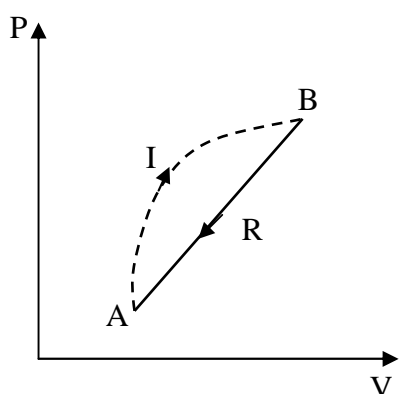
(cf. con el cálculo de la energía potencial). El estado que se suele tomar como referencia es el que corresponde a  $T = 0^\circ K$ , considerando que  $S(T = 0^\circ K) = 0$ . Más adelante vamos a ver que esta elección tiene mucho sentido físico.

Notemos que, a partir del diferencial de entropía, siempre podemos calcular el diferencial de calor en un proceso reversible:

$$dQ|_R = TdS$$

Observemos la ventaja de disponer de esta función de estado  $S$ . El calor depende del proceso; sin embargo si el proceso es reversible, se puede calcular a partir de la entropía.

- Supongamos que vamos de un estado A a un estado B siguiendo un camino irreversible I, y regresamos de B a A por uno reversible R:



Por la desigualdad de Clausius:

$$\oint \frac{dQ}{T_F} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I + \underbrace{\int_B^A \frac{dQ}{T} \Big|_R}_{S(A)-S(B)} \leq 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I \leq S(B) - S(A) \quad (5)$$

Esta expresión no nos dice mucho. Solo muestra que, en un proceso cualquiera, la entropía puede aumentar, disminuir o mantenerse sin cambios. Pero ahora supongamos que el sistema evoluciona de A a B siguiendo una transformación adiabática (es decir, el sistema está aislado). En ese caso,  $dQ = 0$  y la desigualdad (5) resulta:

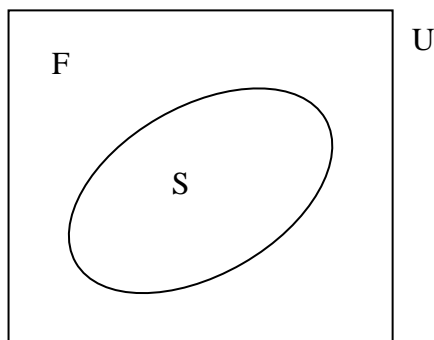
$S(B) > S(A)$ <i>sii la transformación es irreversible</i>
$S(B) = S(A)$ <i>sii la transformación es reversible</i>

Este es un resultado muy importante. Hemos encontrado una propiedad que, **para un sistema aislado, siempre crece** (o se mantiene igual, si el proceso es reversible). Esta propiedad, en el caso de un sistema aislado, nos define un sentido para cualquier proceso. Nótese que, si el proceso que llevó de un estado A a un estado B fue irreversible, el sistema no puede regresar al estado A mientras se encuentre aislado, ya que eso significaría que su entropía disminuye en ese proceso inverso. Si el proceso fue reversible, los estados A y B tienen la misma entropía, y el sistema puede regresar al estado de partida.

- La pregunta es, si el sistema está aislado, hasta qué estado evolucionará? Pensémoslo así. Supongamos que el sistema, aislado, se encuentra en un estado de máxima entropía compatible con sus vínculos. En ese caso NO puede seguir evolucionando, porque cualquier evolución posterior ocasionaría una disminución de su entropía. Por lo tanto, el último estado que puede alcanzar en su evolución es el que corresponde al de máxima entropía

compatible con sus nuevos vínculos. Ese estado será entonces, su nuevo estado de equilibrio (compatible con los vínculos).

- Qué pasa si el sistema no está aislado? Siempre se puede tomar como “nuevo” sistema al original más el medio, es decir, el sistema aislado más chico que se pueda definir:



Partimos de:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I \leq S(B) - S(A)$$

pero  $dQ = -dQ_F$

Como para la fuente cualquier proceso es reversible:

$$\Rightarrow \int_A^B -\frac{dQ_F}{T_F} = -(S_F(B) - S_F(A))$$

Si la fuente es única,  $T_F = cte$  y entonces:  $\int_A^B \frac{dQ_F}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}$

Más en general:

$$-(S_F(B) - S_F(A)) \leq S(B) - S(A)$$

$$[S(B) + S_F(B)] - [S(A) + S_F(A)] \geq 0$$

Llamamos *entropía del universo* a la entropía de este primer sistema aislado, (sistema+medio); entonces:

$$S_U(B) - S_U(A) \geq 0$$

Esto permite enunciar el segundo principio de una tercera forma:

*No es posible ningún proceso en el cual disminuya la entropía del universo.*

Igual, no nos emocionemos, ya llamamos “universo” al primer sistema aislado que se pueda definir.

-----⊗-----

Ya vimos que el estado de un sistema, en general, queda determinado por 2 cualesquiera de 3 variables  $p, V, T$ .

Si elegimos  $T$  y  $V$  como variables independientes (variables de estado), en la clase 2 encontramos la expresión del diferencial de calor reversible:

$$dQ|_R = \frac{\partial E}{\partial T}|_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right) dV$$

Este diferencial no es exacto. Sin embargo, dividimos por la temperatura:

$$dS = \frac{dQ|_R}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}|_V dT + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right) dV$$

y obtenemos  $dS$  que sí es un diferencial exacto de las variables independientes  $T$  y  $V$ . Por lo tanto, debe cumplirse:

$$\frac{\partial S}{\partial T}|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}|_V \quad \text{y} \quad \frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right)$$

y las derivadas cruzadas deben cumplir:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \right]$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial E}{\partial V} + p \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \frac{\partial p}{\partial T} \right)$$

Reagrupando:

$$\boxed{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p}$$

Esta expresión es totalmente general y, junto con la que obtuvimos en la clase 2:

$$\boxed{C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V}$$

podemos obtener, integrando  $E = E(T, V)$  para cualquier sistema. En particular, para un gas ideal, se obtiene:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = 0 \text{ (probarlo!) o sea que volvemos a obtener que } E = E(T) \text{ para un gas ideal.}$$

Para un gas ideal, también podemos encontrar la función entropía:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} = \frac{C_V}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left( \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}_{=0} + p \right) = \frac{p}{T}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

Integrando:

$$\boxed{S(T, V) = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + cte} \quad (5)$$

o bien, la diferencia de entropía entre dos estados:

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1} + Nk \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5')$$

-----⊗-----

**Clase 5: Entropía e irreversibilidad.**

La mayoría de los fenómenos son irreversibles. De dónde proviene esa irreversibilidad? Evidentemente, no de las ecs. de Newton. Es evidente que no todas las ecuaciones de la física son irreversibles. Acabamos de encontrar una: la entropía de un sistema aislado no decrece nunca.

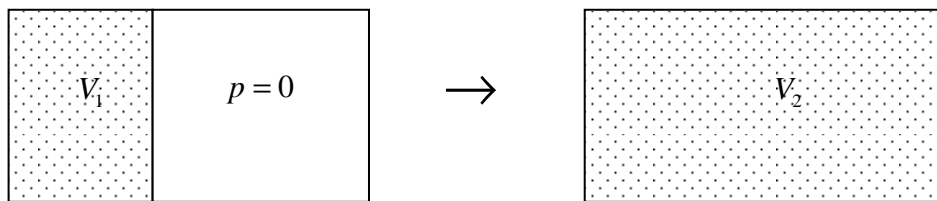
Vamos a ver un par de ejemplos muy simples.

- Supongamos un gas ideal que realiza una expansión isotérmica reversible. Calculemos el cambio en la entropía del gas. Como el proceso real es reversible, podemos usar ese mismo proceso para calcular  $\Delta S$  :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \frac{NkT}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(notar que podríamos haber hecho la cuenta directamente usando la expresión (5))

- Ahora supongamos que tenemos un recipiente aislado, de volumen  $V_2$ , con un tabique separándolo en dos partes, y un gas confinado en una de las partes del recipiente, de volumen  $V_1$ .

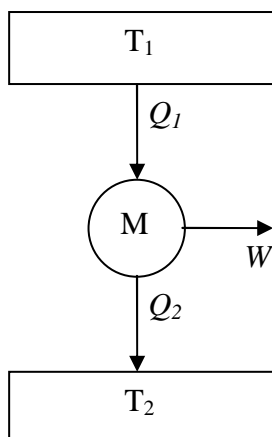


Repentinamente se saca el tabique. Cuánto varía la entropía del gas? El proceso es netamente irreversible (una expansión libre), de modo que, para calcular  $\Delta S$  tenemos que **inventarnos** un camino reversible que una el estado inicial y el final. Ya vimos que, en la expansión libre de un gas ideal no varía su energía interna y, por lo tanto, tampoco su temperatura, por lo tanto, el sistema pasa de un estado inicial  $(V_1, T)$  a uno final  $(V_2, T)$ . Esto es, se puede ir del estado inicial al final por una expansión isotérmica reversible. O sea, el mismo cálculo anterior:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \frac{NkT}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(otra vez, podríamos haber usado la expresión (5)).

- Otro ejemplo. Calculemos la variación de la entropía de una máquina térmica al finalizar un ciclo del gas.



El gas que realiza el ciclo no está aislado, ya que intercambia calor con las fuentes. Por eso, vamos a tomar como sistema al sistema aislado más chico, ie, el gas y las dos fuentes.

En un ciclo:

$\Delta S_M = 0$  : cualquiera sea el ciclo que recorre el gas, parte de un estado y vuelve al mismo estado.

Para las fuentes:  $\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F}$  donde  $Q_F$  es el calor absorbido o cedido por la fuente (no el sistema). Entonces:

$$\Delta S = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) \geq 0 \text{ ya que } Q_F = -Q_M$$

Notar que, si bien para las fuentes el proceso es reversible, el signo  $\geq$  indica que el gas puede estar haciendo un ciclo reversible (=) o irreversible (>). Es decir, la irreversibilidad la pone el gas que realiza el ciclo.

A partir de este resultado, podemos sacar conclusiones sobre la eficiencia. El trabajo va a ser:

$$W = Q_1 + Q_2 \Rightarrow Q_2 = W - Q_1$$

Metamos esto en  $\Delta S$ :

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1 - W}{T_2} \geq 0 \quad (6)$$

De acá podemos despejar la eficiencia  $\eta = \frac{W}{Q_1}$

$$Q_1 \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \geq \frac{W}{T_2}$$

$$\boxed{\eta = \frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

donde el signo = corresponde a que el gas realice un ciclo reversible. Re-encontramos un resultado de la clase\_3: la eficiencia de una máquina reversible es la máxima posible y es independiente de la sustancia y del ciclo (solo depende de las temperaturas de las dos fuentes) (recordar la larga demostración de la clase\_3). De todos modos, este resultado no es nuevo, ya que, para encontrar la entropía usamos pura y exclusivamente resultados que encontramos analizando el segundo principio.

De (6) podemos extraer otro resultado. Reordenando:

$$T_2 \Delta S = Q_1 \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) - W = \underbrace{Q_1 \eta_R}_{W_R} - W$$

donde  $W_R$  es el trabajo que se podría haber obtenido si el ciclo hubiera sido reversible. Entonces, el trabajo que se obtuvo es:

$$W = W_R - T_2 \Delta S$$

donde  $T_2 \Delta S$  se puede pensar como “trabajo perdido” porque el ciclo usado por M es irreversible.

-----⊗-----

### ***Un poco de estadística - Orden y desorden***

Hemos estado hablando de “orden” y “desorden”. Vamos a formalizar estos conceptos. Recordemos algunas definiciones:

*Microestado* ( $\mu e$ ): lo especificamos dando propiedades (medias) de las partículas. Por ejemplo, cada una de las formas de arreglar las partículas y cómo se distribuye la energía entre ellas.



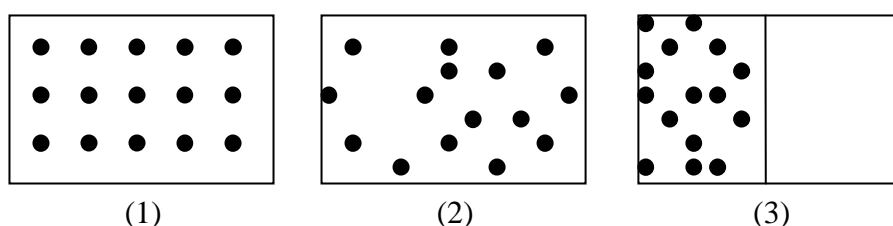
*Macroestado*( $Me$ ): se especifica para el sistema en su conjunto. Valores medios para el sistema total:  $V$ ,  $T$ ,  $\langle E \rangle$ , etc.

*Multiplicidad de un macroestado* ( $\Omega(Me)$ ): número de microestados compatibles con un microestado particular.

Un macroestado será tanto más probable cuando cuanto mayor es su multiplicidad. La razón es simple: las moléculas tienen más formas de “arreglarse”  $\Rightarrow$  en su movimiento, es más probable que las moléculas se arreglen de alguna de esas maneras. O sea que la probabilidad de un macroestado,  $\rho(Me)$ , es directamente proporcional a su multiplicidad:

$$\rho(Me) \propto \Omega(Me)$$

Una mayor multiplicidad se asocia con mayor desorden. Por qué? A haber una mayor multiplicidad, existe menos relación entre las moléculas: por ej., la información sobre la posición de una de ellas nos dice poco sobre las otras. Se dice que un sistema ordenado está más *correlacionado*, mientras uno más desordenado está menos *correlacionado*. Por supuesto, la noción de orden o desorden es relativa, no absoluta. Podemos decir que un sistema está más ordenado que otro o menos desordenado, cuando existe una mayor correlación entre sus partículas. O sea, es una relación de orden (valga la redundancia). Por ejemplo:

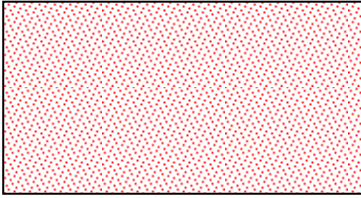


Qué podemos decir de estos tres sistemas? Es la misma sustancia, el mismo número de partículas, cómo se ordenan?

- El sistema más ordenado es (1): la posición de una de las partículas nos da toda la información sobre dónde se encuentran las otras (por ejemplo, puede ser una fase cristalina)
- El siguiente es (3): acá hay más correlación que en (2) entre las partículas, porque sabiendo en qué mitad del recipiente se encuentra, sabemos que todas las otras se encuentran en esa misma mitad.
- Finalmente, el sistema más desordenado es (2): la posición de una partícula no nos dice nada sobre las otras. No hay correlación.
- Como ejemplo, vamos a dar una idea sobre la ***multiplicidad de un gas ideal***.

Para ello, supongamos que definimos los microestados por los estados de partícula  $(\vec{x}, \vec{p})$  (posiciones e impulsos). Entonces, vamos a tener una multiplicidad asociada a las posibles posiciones, y otra asociada a los posibles impulsos de las partículas.

1) Multiplicidad asociada a las posiciones ( $\Omega_{\vec{x}}$ )



Supongamos que nuestro sistema está formado por  $N$  partículas, que ocupan un volumen  $V$ . Recordemos que un gas ideal es un sistema diluido. Considerando a las partículas como puntuales, las posibles posiciones que puede ocupar cada una de ellas es igual al conjunto de puntos que forman el volumen. El conjunto de todos esos puntos es, justamente, el volumen  $V$ .

Una segunda partícula también tendrá el mismo conjunto de posiciones posibles. Si consideramos a las dos partículas, entonces, el conjunto de posiciones posibles va a ser  $V \times V = V^2$ , ya que, por cada posición de una de ellas, tenemos todas las posiciones de la otra. Repitiendo este procedimiento para las  $N$  partículas llegamos a que la multiplicidad es:

$$\Omega_{\bar{x}} = V^N \quad (\text{salvo un conjunto de medida nula})$$

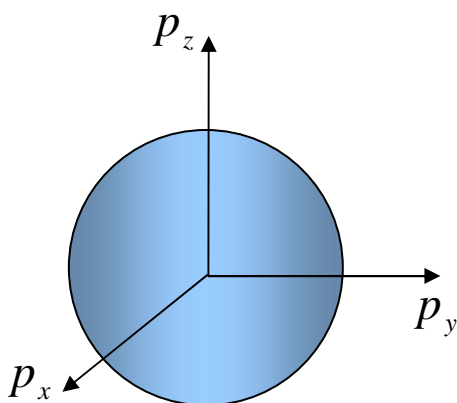
Cómo cambia esta multiplicidad con el volumen? Eso es inmediato. Supongamos dos estados posibles de volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ , la razón entre las multiplicidades de esos dos estados es:

$$\frac{\Omega_{\bar{x}}(2)}{\Omega_{\bar{x}}(1)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

## 2) Multiplicidad asociada a los impulsos ( $\Omega_{\bar{p}}$ )

Supongamos que la energía total del sistema está en el intervalo  $(E, E + \delta E)$  (precisión con la que puede conocerse la energía). Para un gas ideal, la energía es solamente cinética, por lo que la energía va a ser función solo de los impulsos. Queremos saber el número de estados de partícula de tal manera que la energía del sistema se encuentre en dicho intervalo.

Para fijar ideas, supongamos una sola partícula. La energía, entonces, se relaciona con los impulsos posibles así:



$$2mE = \sum_{\alpha=1}^3 p_{\alpha}^2$$

Esto define la superficie de una esfera en el espacio de impulsos, de radio

$$R = (2mE)^{1/2}$$

de tal manera que cada punto sobre la superficie de la esfera es un estado posible.

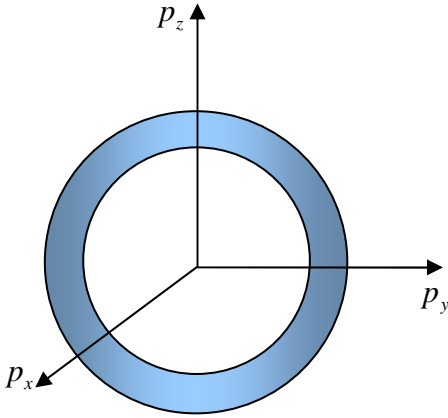
Ahora bien, como la energía está comprendida en el intervalo  $(E, E + \delta E)$ , esto define dos esferas, de radios  $R$  y  $R + \delta R$ , y el conjunto de estados posibles será el volumen comprendido entre ambas esferas:

$$\Delta V \propto (R + \delta R)^3 - R^3$$

Como tenemos  $N$  partículas, esto define lo que se denomina una hiperesfera (no pretendan que la dibuje!), cuyo volumen va como  $R^{3N}$ .

Entonces:

$$\Omega_{\bar{p}} = \Delta V \propto (R + \delta R)^{3N} - R^{3N} = R^{3N} \left( 1 + \frac{\delta R}{R} \right)^{3N} - R^{3N}$$



Como  $\delta R \ll R$ , podemos desarrollar la expresión a orden 1:

$$\begin{aligned} \Omega_{\bar{p}} &\cong R^{3N} \left( 1 + 3N \frac{\delta R}{R} \right) - R^{3N} = \\ &= 3NR^{3N-1} \delta R \end{aligned}$$

Pero  $R = (2mE)^{1/2}$  y  $|\delta R| = 2mE^{-1/2} \delta E$

Con lo que:

$\Omega_{\bar{p}} \propto E^{-1/2} E^{\frac{3N-1}{2}} \delta E$  (nos olvidamos de las constantes porque después vamos a hacer la razón entre las multiplicidades de dos estados)

$$\boxed{\Omega_{\bar{p}} \propto E^{\frac{3N}{2}} \delta E} \quad (\text{donde tiramos el 1 del exponente frente a } 3N; \text{ recordar que } N \sim 10^{24}!)$$

Si ahora hacemos lo mismo que el caso anterior, es decir, la razón entre las multiplicidades de dos estados:

$$\frac{\Omega_{\bar{p}}(2)}{\Omega_{\bar{p}}(1)} = \left( \frac{E_2}{E_1} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (\text{ya que } \delta E \text{ es un cantidad arbitraria})$$

Como la energía de un gas ideal es  $E = \frac{3}{2} NkT$ :

$$\boxed{\frac{\Omega_{\bar{p}}(2)}{\Omega_{\bar{p}}(1)} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3N}{2}}}$$

• Ahora vamos a considerar la multiplicidad total, es decir la multiplicidad asociada a las posiciones y los impulsos, que va a ser el producto de ambas multiplicidades:

$$\Omega = \Omega_{\bar{x}} \Omega_{\bar{p}}$$

Luego, la razón entre las multiplicidades de los dos estados  $(V_1, T_1)$  y  $(V_2, T_2)$  es:

$$\frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Si ahora aplicamos  $\ln$  a esta expresión y la multiplicamos por la constante de Boltzmann:

$$k \ln \frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

que no es otra cosa que la diferencia de entropía de un gas ideal entre los estados  $(V_1, T_1)$  y  $(V_2, T_2)$  (cf. ec.(5'))

Qué significa esto? Esto es lo que se llama entropía estadística, que difiere de la entropía termodinámica en una constante (la entropía termodinámica está definida a menos de una constante y la estadística tiene un carácter absoluto).

Entonces, la entropía estadística es:

$$S = k \ln \Omega$$

Esto nos muestra que la entropía es *una medida del desorden de los sistemas* (a mayor multiplicidad, mayor desorden), y el segundo principio se convierte así en una ley de desorganización progresiva.

- Fue Boltzmann quien encontró la relación entre la entropía y la multiplicidad de los estados, de una forma más general (y más matemática). Esta fue su demostración:

Sea  $\Omega$  el número de microestados compatibles con un determinado macroestado. Dijimos que el macroestado de mayor multiplicidad correspondía a la situación de equilibrio. Entonces:

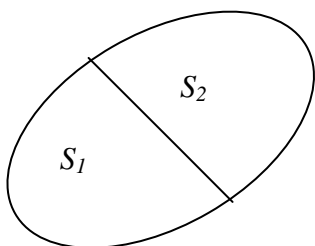
Equilibrio  $\Leftrightarrow$  máximo  $\Omega$  (compatible con los vínculos)

Pero también, para un *sistema aislado*:

Equilibrio  $\Leftrightarrow$  máxima  $S$  (compatible con los vínculos)

Por lo tanto debe ser  $S = f(\Omega)$ ; hace falta ver qué función.

Supongamos que  $S_1$  y  $S_2$  son las entropías de dos partes de un sistema:



$$S_1 = f(\Omega_1) \text{ y } S_2 = f(\Omega_2)$$

Entonces, la entropía total será:

$$S = S_1 + S_2$$

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

La multiplicidad total va a ser  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$

Por lo que:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

La única función que cumple con esta condición es el logaritmo; luego:

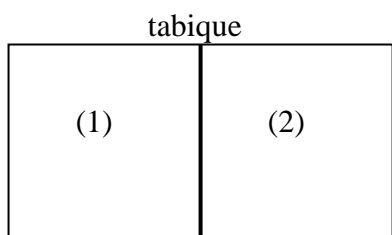
$$S = k \ln \Omega + cte \quad (\text{multiplicamos por la cte de Boltzmann por razones que vamos a ver más adelante}).$$

- Una aclaración importante. En esta demostración usamos la aditividad de la entropía. Sin embargo se debe tener en cuenta que esta aditividad solo es válida si cada una de las partes conserva sus vínculos. Vale decir,

por ejemplo, cada una de las partes en que dividimos el sistema tiene su propio número de partículas y su propio volumen. Y esto nos conduce a ...

**Paradoja de Gibbs.**

Supongamos un gas ideal en equilibrio.



Introducimos un tabique que divide el recipiente en dos partes iguales. Esto es, evidentemente, un proceso reversible, que no modifica el estado del gas. Luego, la entropía debe ser la misma antes y después de introducir el tabique. La calculamos antes y después:

$$S = S_1 + S_2$$

Pero:

$$S_1 = S_2 = \frac{N}{2} k \left( \ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T \right)$$

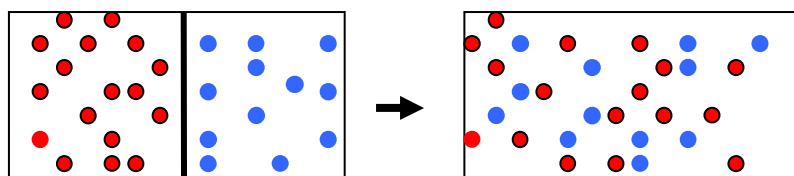
Sin el tabique, para el gas completo:

$$S = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) \Rightarrow S - 2S_1 = Nk \ln 2 \neq 0$$

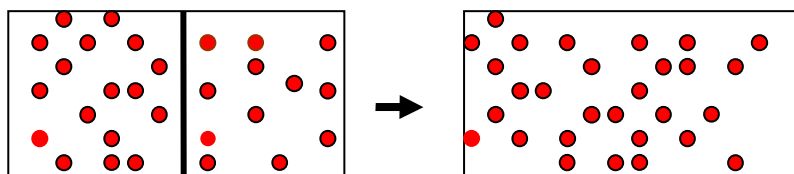
Dónde está la falla?

La aditividad se demostró basándose en el hecho de que los vínculos permanecían sin variar. Si ponemos los dos gases juntos y los dejamos separados por un tabique, entonces el volumen  $V/2$  de cada subsistema seguirá siendo el mismo y sus entropías satisfacen la condición de aditividad. Pero hicimos más que esto: quitamos el tabique y el vínculo ya no es  $V/2$  sino  $V$ .

El hecho de quitar el tabique tiene consecuencias físicas bien definidas. Las moléculas, después de quitarlo pueden encontrarse en cualquier parte del volumen total. Si los gases son distintos, se produce la difusión de las moléculas (las moléculas se mezclan). Esto es un proceso irreversible, por lo tanto, la variación de la entropía tiene sentido, porque aumenta el desorden del sistema:



Si los gases son iguales, la variación de la entropía no tiene sentido:



El origen de la dificultad reside en haber tratado a las moléculas como *distinguibiles* (como si pudiéramos ponerle a cada una un “cartel” identificándola), de modo que intercambiar dos moléculas nos conduce a diferentes estados. Esta paradoja representó, a fines del siglo XIX, dificultades conceptuales que solo se resolvieron con el advenimiento de la Mecánica Cuántica. Y que nosotros vamos a ver, al final del curso.

Entonces, esta paradoja se resuelve si, al calcular la multiplicidad, se tiene en cuenta, la *indistinguibilidad* de las moléculas. Esto conduce a una modificación de la fórmula de Boltzmann, llamada la *ecuación de Sackur-Tetrode*. Sin entrar en los detalles del cálculo, esta ecuación resulta ser:

$$S = Nk \left[ \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

donde h es la constante de Planck, y  $\beta = \frac{1}{kT}$ . Esta forma de la entropía resuelve la paradoja.

-----⊗-----

**Tema extra: La entropía en la biología.**

La termodinámica ha encontrado un lugar muy importante en otras ciencias, como por ejemplo, en la biología. Por qué? Entre otras cosas, porque la propiedad de la entropía de evolucionar hacia un máximo (para los sistemas aislados) marca un sentido indeleble para el tiempo. En otras palabras, en termodinámica el tiempo es irreversible y esto, por ejemplo, marca un sentido bien definido para toda evolución. Las razones, entonces, de la aplicación de la termodinámica en la biología son dos:

- 1) El alto grado de complejidad que muestran los seres vivos a todos los niveles en sus estructuras, que no pueden ser descriptos por las ecuaciones de la mecánica clásica.
- 2) La necesidad de un tiempo irreversible que describa la evolución e interacción de dichas estructuras.

La termodinámica interesa al problema de la vida por su aplicación inmediata en él. Sus principios rigen los procesos vitales, ie, el conjunto de transformaciones físico-químicas que tienen lugar en los sistemas. En principio, estas transformaciones deben ser tales que la energía del sistema total se conserve. Cuando digo “sistema”, se refiere no solo a lo que tengo bajo estudio, sino también a todo aquello que interactúa con él, incluido el medio ambiente.

La evolución natural es una sucesión de estados cada vez más desordenados. Sin embargo, los sistemas vivos son termodinámicamente abiertos, no aislados, vale decir, intercambian materia y energía con el medio ambiente, y sus estados no son estados de equilibrio. Esto no significa que el sistema no pueda alcanzar una situación estable de no equilibrio, llamado estado estacionario. En ese caso, se produce una cierta cantidad de entropía que se disipa totalmente al exterior. Si se aísla un ser vivo, evitándole todo intercambio de materia y energía, entonces entra a valer totalmente el 2do principio, y el sistema se dirige hacia el estado de equilibrio. En el caso de un estado estacionario, el sistema mantiene su S=cte (el sistema envía al medio ambiente toda la entropía que produce) y esta producción de entropía se realiza en forma mínima, compatible con las ligaduras impuestas.

Vamos a ver, entonces, cómo se explica la evolución de un sistema vivo desde el momento de la fertilización hasta la muerte.

En el momento de la fertilización, se transmiten al ser recién creado las ligaduras exteriores que lo van a llevar al estado estacionario, que es el estado adulto. El ser vivo va adquiriendo organización interna disipando entropía hacia el exterior. Su evolución es continua desde el momento de la fertilización y solo se detiene al llegar al estado estacionario, que es el estado adulto. La pregunta es, por qué no se persiste en ese estado estacionario. Estas ligaduras, estos vínculos, se almacenan en el código genético, y se almacenan en cada célula, lo que supone una cierta protección. Vale decir, es como si la información se guardara en cada individuo dentro del organismo para evitar que la pérdida de uno de estos afecte seriamente la evolución del sistema global. A pesar de esta precaución, no se puede evitar que, con el tiempo, la información inicial se pierda o se produzcan errores en el código genético. La degeneración de esta información no puede restituirse disipando entropía hacia el exterior (el sistema olvida sus condiciones iniciales). En este aspecto, el sistema se comporta como aislado y evoluciona de acuerdo al 2do principio. Está condenado a una pérdida continua de orden, hasta llegar al estado de equilibrio, que es la muerte biológica.