

CAPÍTULO II

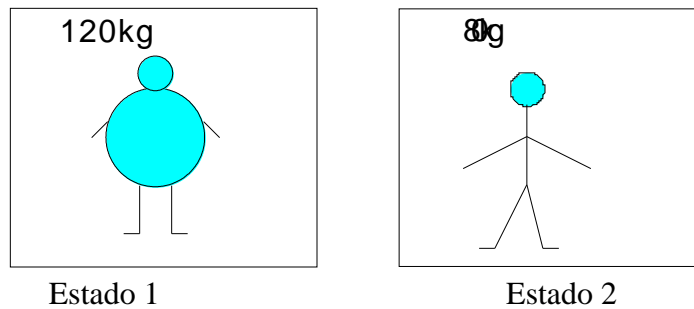
2ª LEY DE LA TERMODINÁMICA

Este capítulo trata de la reversibilidad (simetría temporal) que afecta a los procesos físicos descritos a un nivel microscópico y de la irreversibilidad, experiencia por lo demás diaria, de los procesos que afectan a sistemas compuestos por un gran número de partículas. Se mostrará que en sistemas macroscópicos, además de las leyes microscópicas (ecuaciones de movimiento de partículas) aparece una nueva ley aplicable a sistemas muy grandes.

#1 El sentido del tiempo y el tamaño del sistema

Un hecho experimental básico es que el tiempo fluye en una dirección, del pasado hacia el futuro, y no al revés. El objeto de esta sección comparar la evolución temporal de sistemas de diferente tamaño. Se mostrará que las leyes microscópicas (ecuaciones de movimiento) por sí solas no permiten determinar un instante anterior y otro posterior de un sistema aislado.

i) Para iniciar la discusión, considérese el siguiente extracto de un aviso en el diario, que ofrece una panacea para adelgazar:



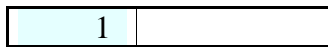
Se propone determinar qué evento es realmente anterior, 1 o 2, suponiendo que la única información disponible es la de los estados ("fotos") de la figura. No es difícil aceptar que ambos estados pueden ser "antes":

- a) "1" anterior a "2": es posible (es lo que afirma el aviso)
- b) "2" anterior a "1": es posible (según nuestra experiencia, es más probable)

El problema que nos ocupa es: dados dos estados de un sistema, determinar cuál es anterior y cuál posterior. La situación se ilustrará con algunos *experimentos pensados*.

ii) Caso microscópico

- 1 Una molécula se encuentra en una caja, inicialmente constreñida a una mitad de la caja por medio de un tabique
- 1 Repentinamente se rompe el tabique, con lo que la molécula puede acceder a toda la caja.



tabique Sistema
se aislado
rompe
Sistema *preparado*



t_1



t_2

Un observador que desconoce la historia (no sabe que una vez hubo un tabique), ¿puede determinar qué instante es anterior, t_1 o t_2 ?

a) No es evidente por inspección

b) $t_1 < t_2$ es posible,

$t_1 > t_2$ también es posible.

Ambos son igualmente probables

c) Veamos qué dicen las leyes de la mecánica:

$$\text{2a Ley de Newton: } \mathbf{F} = m d^2 \mathbf{x} / dt^2$$

Si se reemplaza el tiempo t por el tiempo inverso:

$$t' = -t,$$

lo que corresponde a "pasar la película al revés" se obtiene:

$$\mathbf{v}' = d\mathbf{x}/dt' = (d\mathbf{x}/dt)(dt/dt') = -d\mathbf{x}/dt = -\mathbf{v}$$

$$a' = d^2 \mathbf{x} / dt'^2 = + d^2 \mathbf{x} / dt^2,$$

por lo que

$$\mathbf{F} = m d^2 \mathbf{x} / dt'^2$$

Se concluye que, por lo menos en este ejemplo microscópico, la ecuación de Newton *no permite discernir el futuro del pasado*

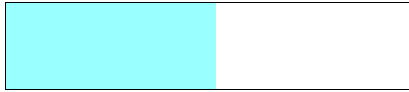
Si la mecánica permite el proceso $1 \rightarrow 2$, también permite el proceso $2 \rightarrow 1$.

iii) Ejemplo pensado macroscópico

Se considera ahora un sistema que, en lugar de una sola molécula, contiene muchas (N) moléculas inicialmente encerradas en el lado izquierdo.



En un cierto instante se rompe el tabique, después de lo cual el sistema se deja evolucionar. Este proceso se conoce como *expansión libre*.



Estado 1: t_1

Se repite la misma pregunta ¿ $t_1 > t_2$?



Estado 2: t_2

Ahora "obviamente" $t_1 < t_2$. La intuición, que es un juicio basado en la experiencia acumulada (por lo tanto, bastante confiable cuando está educada) indica que una vez que el gas se expande a todo el recipiente, no podrá comprimirse espontáneamente.

Es conveniente verificar si las leyes conocidas de la mecánica (Newton) confirman esa apreciación intuitiva. El sistema de partículas se describe matemáticamente por el sistema de ecuaciones:

$$d^2\mathbf{x}_i/dt^2 = \mathbf{F}_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$$\text{donde } \mathbf{x}_j = (x_j, y_j, z_j)$$

Ante una inversión temporal, es decir, si se reemplaza t por el tiempo inverso $t' = -t$:

$\mathbf{v}' = -\mathbf{v}$ Todo transcurre en sentido inverso (la película pasa al revés)

$$d^2\mathbf{x}_i/dt'^2 = (-)(-)(d^2\mathbf{x}_i/dt^2)$$

$$\text{mid } d^2\mathbf{x}_i/dt'^2 = \mathbf{F}_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Se desprende que las *leyes de Newton son invariantes frente a la inversión temporal*.

Si las leyes de la mecánica permiten el proceso 1- \rightarrow 2, entonces *también* permiten el proceso 2- \rightarrow 1 (La mecánica cuántica presenta esencialmente la misma propiedad, aunque los detalles técnicos sean algo más elaborados). A pesar de que la dirección del tiempo nos parece evidente, la descripción microscópica *no permite establecer la dirección de la flecha del tiempo*.

Se ha arribado a una aparente contradicción. Las leyes de Newton parecen afirmar que el pasado y el futuro son indistinguibles. Nuestra experiencia, sin embargo, indica lo contrario.^{1,2}

Por el momento, se puede plantear las siguientes posibilidades:

1. Nuestra intuición está equivocada y efectivamente el pasado y el futuro son indistinguibles (se descarta esta posibilidad: la distinguibilidad es para nosotros un hecho experimental).
2. Las ecuaciones de Newton están equivocadas (también se descarta, en la medida que permiten describir muy bien una parte de los fenómenos físicos).
3. Falta un ingrediente en la discusión, el que pasó inadvertido

#2 Análisis estadístico³

¹Algunos autores, en particular de ciencia ficción, han explotado esta idea. Ver, por ejemplo, a Ray Bradbury, Alejo Carpentier (El viaje a la semilla)

²El libro "Time Machines", del autor Paul J. Nahin describe el viaje a través del tiempo en ciencia ficción. Está disponible en la biblioteca de física.

³J. E. Lebowitz, "Boltzmann's Entropy and Time's Arrow", Physics Today **46** N°9 (1993) 32

i) Se considera el mismo ejemplo anterior, pero, en lugar de preguntar por la correlación temporal, se formula una cuestión totalmente diferente: ¿Qué estado es más probable, 1 o 2?

Si las moléculas son ideales, en el sentido de experimentar interacciones muy pequeñas (las despreciamos), supondremos que después de un tiempo prolongado sus posiciones están dadas por el azar. La probabilidad de que una molécula esté en un lado, en particular, el izquierdo, será 1/2. Luego:

$$\text{Probabilidad[Molécula 1 al lado izquierdo]}=1/2$$

$$\text{Probabilidad[Molécula 2 al lado izquierdo]}=1/2$$

...

$$\text{Probabilidad[Todas al lado izquierdo]}=(1/2)^N$$

La observación depende de la magnitud de N:

N=1	P=1/2	Sistema en el estado 1 la mitad del tiempo
N=2	P=1/4	Probabilidad apreciable de encontrar al sistema en el estado 1. El sistema pasa una cuarta parte del tiempo en el estado 1
N=10	P=2 ⁻¹⁰ =10 ⁻³	Encontrar al sistema en el estado "1" es un evento poco común
N=20	P=2 ⁻²⁰ =10 ⁻⁶	Encontrar al sistema en el estado "1" es un evento raro
N=40	P=2 ⁻⁴⁰ =10 ⁻¹²	Encontrar al sistema en el estado "1" es un evento rarísimo
N=100	P=2 ⁻¹⁰⁰ =10 ⁻³⁰	Encontrar al sistema en el estado "1" es un evento virtualmente imposible
N=10 ²⁰	P=(1/2) ^{10*20}	"Imposible" encontrar al sistema en estado 1

Se concluye que el sistema del ejemplo evolucionó desde un estado muy improbable hasta otro más probable. De este modo se ha establecido la asociación:

menos probable <-> *antes*

más probable <-> *después*

Al llegar al estado más probable de todos el sistema dejara de evolucionar.

Corolario: el estado de equilibrio es el más probable entre las situaciones permitidas

El proceso inverso es posible según las leyes microscópicas (Newton o Schrödinger), pero es *improbable*. Es tan improbable que no lo observamos nunca y nos parece imposible.

Se puede imaginar otros experimentos pensados y situaciones que llevan a razonamientos parecidos. Las conclusiones anteriores se generalizan (de manera análoga a la de la generación de cualquier ley física):

1. Observamos una regularidad en la naturaleza (*menos probable* -> *más probable*)

2. Generalizamos y establecemos, como **ley física**, que "*los sistemas físicos aislados evolucionan desde los estados menos probables hacia los más probables*". Esta formulación adolece de un defecto que se corregirá en los siguientes párrafos: no es aun cuantitativa.

#3 Configuraciones microscópicas y estados macroscópicos

i) "Microestado" o "estado microscópico" o "configuración"

Se dirá que un sistema está siendo descrito a través de una "configuración" si se lo caracteriza a través de la descripción microscópica, detallada y completa de todas sus variables (microscópicas), es decir, se provee *toda* la información posible en principio (puede ser imposible en la práctica). Se trata de la descripción mas detallada posible o, al menos, imaginable.

Ej.: Considerar un gas, líquido o sólido de N átomos iguales. Conocer una configuración significa conocer las coordenadas y momenta $\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i, i=1, \dots, N$, o sea, $6N$ números.

ii) Macroestado o simplemente estado macroscópico

Se dice que un sistema se describe a través de estado (macroscópico) si

-Se provee una descripción *macroscópica*

-Especificada por parámetros *medibles*

La condición *medible* decide en buena medida cuáles son los parámetros

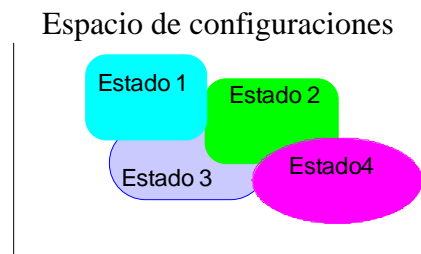
Ej.: el mismo anterior: gas, líquido o sólido de N átomos iguales.

Configuración \rightarrow determinar $\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i, i=1, \dots, N$,

Estado macroscópico \rightarrow determinar parámetros macroscópicos P, T, E, M, V, \dots

iii) Observaciones

- Configuración: especificarla requiere de muchos números.
- Estado macroscópico: se especifica con pocos números.
- Muchas *configuraciones diferentes* pueden corresponder al *mismo estado* macroscópico
- Sin embargo, una configuración está asociada a un solo estado macroscópico. En el ejemplo anterior los valores de las velocidades determinan unívocamente la energía
- Las configuraciones pueden agruparse en clases o categorías correspondientes a un mismo estado macroscópico, que más adelante se llamarán "configuraciones accesibles" (en matemáticas se las llamaría clases de equivalencia, y se diría que se induce una partición del espacio de configuraciones en clases de equivalencia llamadas "estados macroscópicos").



iv) Ejemplos

a) Resorte ideal de constante K con masa m

x = deformación del resorte

p = momentum

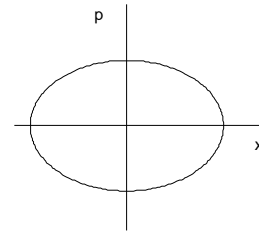
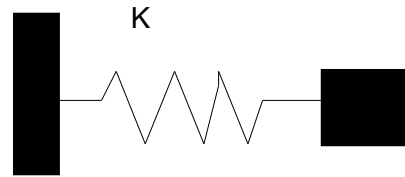
$$E = (1/2)Kx^2 + (1/2)p^2/m$$

Cada punto del plano (x,p) es una configuración

Si solamente se pudiera medir la energía, el estado macroscópico $E = E_0$ estaría representado por una elipse en el plano (x,p) :

$$(1/2)Kx^2 + (1/2)p^2/m = E_0$$

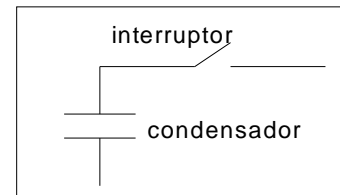
Cualquier punto (configuración) en la elipse corresponde al estado macroscópico $E = E_0$.



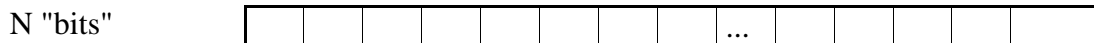
b) Elemento de memoria (en este caso no se trata de un ejemplo físico)

El sistema puede encontrarse en muchas configuraciones, pero para efectos de la electrónica digital se usan solamente dos:

- 0) Condensador descargado almacena un "0"
- 1) Condensador cargado almacena un "1"



Para leer el contenido o escribir se cierra el interruptor. Una memoria está constituida por un arreglo de estos elementos:



Configuración especificar si el elemento i almacena un "0" o un "1", $i=1, \dots, N$.

Estado macroscópico: depende de lo que se puede medir

Caso 1. Si se puede leer cada elemento

(Estado macroscópico) = (configuración microscópica)

Caso 2. Si sólo se pudiera leer el número total de "1" (sería una situación en que sólo se pudiera medir la carga eléctrica total almacenada), habría $N+1$ estados macroscópicos, cada uno definido por el número m de "1", $m=0, 1, \dots, N$

Caso 3. Si no se pudiera leer nada, habría un sólo estado macroscópico, ya que todas las configuraciones serían equivalentes.

Nota: en los sistemas físicos no encontraremos ambigüedad para determinar los configuraciones.

c) Vacantes en un sólido

Se considera un sólido de N átomos. Un sólido cristalino perfecto tendría todos los átomos en posiciones bien definidas, ordenadas en una estructura periódica. No obstante, existen defectos, en particular, *vacantes* como se muestra en la figura.

La figura de la izquierda representa un sólido perfecto, mientras que la de la derecha el material con dos vacantes. Ya que los átomos no se aniquilan, los que faltan deben estar en alguna parte y se colocaron en la superficie



Configuración (microscópica): especificar número y posición de las vacantes

Estado macroscópico: Hay que determinar qué efecto *macroscópico* tienen las vacantes. Un efecto inmediato es aumentar el volumen del sólido, por lo que el estado macroscópico se puede caracterizar por el aumento de volumen ⁴ c/r a un estado de referencia, o por el número total m de vacantes, *siendo irrelevantes sus posiciones*.

#4 Configuraciones accesibles

Son aquellas consistentes con un estado macroscópico dado. De este modo, dado un estado macroscópico, hay

- configuraciones accesibles o permitidas
- configuraciones inaccesibles, prohibidas o imposibles (no improbables, sino imposibles)

Las configuraciones accesibles son por lo tanto aquellas consistentes con los valores de los parámetros macroscópicos

Los parámetros macroscópicos actúan como *condiciones*, o *ligaduras* que restringen las configuraciones accesibles.

Número de configuraciones accesibles Ω : es el número de configuraciones consistente con un estado macroscópico dado. Puesto que el estado macroscópico está determinado por los valores de los parámetros macroscópicos, Ω también lo está y debe ser una función de ellos:

$$\Omega = \Omega(\text{parámetros macroscópicos})$$

$$\Omega = \Omega(E, P, V, \dots)$$

Observación: Ω *también* es un parámetro macroscópico

iii) Ejemplos

- Los N elementos de memoria

⁴Las vacantes efectivamente dilatan al sólido, pero hay otras causas adicionales. Por eso lo correcto es caracterizar al macroestado a través de m .

N "bits"

1 0 0 1 1 0 ..

El número TOTAL de configuraciones es 2^N pero cuáles son accesibles depende del modo de caracterizar los estados macroscópicos.

Si el estado macroscópico se especifica como "número total de unos", entonces el estado macroscópico con m "unos" tiene:

$\Omega = \{\text{número de modos de escoger } m \text{ objetos iguales de entre } N, \text{ o sea, "N sobre } m",$

$$\Omega(m) = N! / [m!(N-m)!]$$

b) Defectos en un sólido de N átomos. En este caso el estado macroscópico está caracterizado por el número total m de vacantes.

El cálculo de $\Omega(m)$ es parecido al anterior, con una sutileza: ya que hay N átomos y m vacantes, hay un total de $(N+m)$ posiciones. Calcular Ω equivale a determinar cómo elegir m posiciones entre $N+m$, luego $\Omega(m) = (N+m) \text{ sobre } m$:

$$\Omega(m) = (N+m)! / m!N!$$

Observaciones:

1) Dependencia de Ω con la energía: Ω crece *rápidamente* con la energía, de una forma que depende del sistema. Aunque escapa a los propósitos de este curso, se puede mencionar que el número de configuraciones para una partícula encerrada en una caja crece con $E^{3/2}$.

En un sistema de N partículas, groseramente se puede poner $\Omega \sim E^N$, (en rigor, N está relacionado con el número de grados de libertad)⁵

La energía es para el sistema como el dinero para nosotros:

-El conjunto de cosas que se puede comprar con k\$1 es el número de configuraciones accesibles si se tiene k\$1

-Si el dinero se duplica a k\$2, el número de configuraciones no se duplica: aparecen otras opciones que eran inalcanzables con k\$1 y combinaciones adicionales.

La conclusión es que Ω crece *muy* rápidamente con la energía del sistema.

2) Dependencia de Ω con respecto al tamaño del sistema

A	B
$\Omega(A)$	$\Omega(B)$

Sean A y B sistemas aislados cuyos estados macroscópicos están especificados. Para cada configuración accesible de A, hay $\Omega(B)$ configuraciones diferentes de B, accesibles. Luego

$$\Omega(A \cup B) = \Omega(A)\Omega(B)$$

⁵F. Reif, Física Estadística, Berkeley Physics Course V5, p128

El número de estados accesibles crece multiplicativamente con el tamaño del sistema, dando origen a valores enormes. Esto hace poco práctico trabajar con Ω , por lo que prefiere usarse su logaritmo.

3) Sistemas continuos

Hay sistemas que no parecen estar descritos por parámetros discretos, como el ejemplo de la partícula atada al resorte, en el cual la expresión "número de puntos sobre la elipse $p^2/2m+Kx^2/2=E$ " no está bien definido. En esos casos se entenderá en este curso que Ω se refiere a la medida del conjunto, en este caso, el perímetro de la elipse⁶.

#5 Entropía

El concepto fue usado por Rankine (1855), e introducido con el nombre actual por Clausius (1865 $\epsilon\tau\rho\pi\iota\alpha$), con una definición totalmente diferente a la que se da aquí.

a) Previo (motivación de la definición): memoria de un sistema de almacenamiento de datos



CONFIGURACIONES
TOTALES

$$\Omega_A=2^{m_A}$$

$$\Omega_B=2^{m_B}$$

$$M=M_1UM_2$$

$$\Omega(M)=2^{m_1}2^{m_2}=2^{m_1+m_2}$$

pero la memoria es:

$$memoria=m_1+m_2$$

$$=Log_2(\Omega)$$

$$=Kln(\Omega), \text{ con } K=1/ln(2)$$

b) **Sistema Físico:** se considera un sistema en un macroestado de *equilibrio*, definido por los valores de sus variables:

Macroestado de equilibrio

Configuraciones accesibles $=\Omega(E,P,...)$

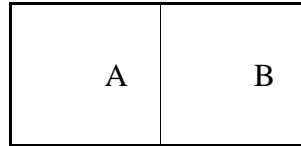
$\Omega, E, P, V...$

Def: **entropía** del sistema en ese macroestado de equilibrio

$S(E,V,...)=k \ln \Omega$ $k=1,380\ 658\ 110^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (con error de 8.5 ppm), constante de Boltzmann.

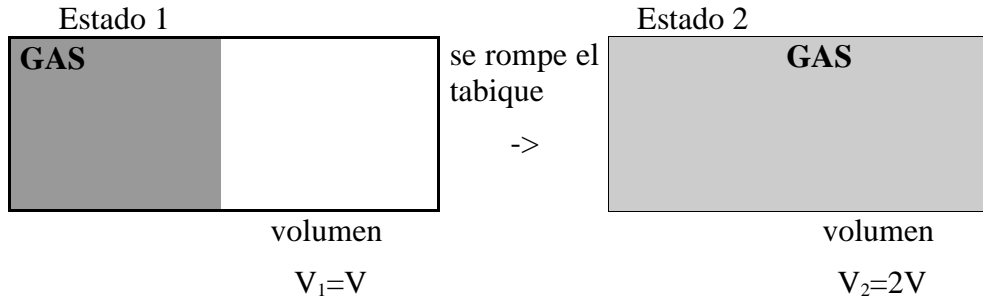
c) **Aditividad** La entropía es aditiva. Considerar los dos subsistemas A, B en equilibrio y el sistema (AUB), también en equilibrio:

⁶En realidad la expresión "número de configuraciones" sí es correcta. Las configuraciones cuánticas de un sistema acotado son numerables.



entonces $\Omega(AUB)=\Omega(A)\Omega(B)$, por lo que $S(AUB)=S(A)+S(B)$

d) Ejemplo 1



El sistema 1, inicialmente en equilibrio, contiene N moléculas idénticas constreñidas a ocupar un volumen V . Se rompe un tabique, por lo que las moléculas pueden ocupar el volumen $2V$. Alcanzado el equilibrio, se quiere calcular S_2-S_1

Las moléculas se suponen puntuales e ideales (no interactúan entre ellas)

Problema: no sabemos cómo calcular Ω directamente, por lo que es necesario hacer alguna suposición. Puede ser "razonable" suponer que, para una sola molécula, el número de configuraciones es proporcional al volumen que ocupa, imaginando que se la puede colocar en una cierta cantidad de posiciones y que esta cantidad crece con el volumen.

$$\omega(1 \text{ molécula})=cteV,$$

donde cte es desconocido.

Un sistema de N moléculas independientes debe tener entonces:

$$\Omega(N)=\omega(1)\omega(2)\dots=(cteV)^N \text{ configuraciones.}$$

Falta considerar el hecho que las N moléculas son *idénticas*. Esto significa que si se intercambian, por ejemplo, la 1 y la 2, no se obtiene una nueva configuración: se trata de la misma. Es necesario entonces dividir por el número total de permutaciones, que es $N!$:

$$\Omega(\text{estado 1})=(cteV)^N/N!$$

Con el mismo razonamiento se concluye que : $\Omega(\text{estado 2})=(cte \times 2V)^N/N!$

$$\begin{aligned} \text{Luego, } S_2-S_1 &=k\ln(\Omega(\text{estado 1}) - k\ln\Omega(\text{estado 2})) \\ &=k\ln(\Omega(\text{estado 1})/\Omega(\text{estado 2})) \\ &=Nk\ln(2) >0 \end{aligned}$$

No depende del valor de la constante desconocida " cte ".

Si $V=1$ litro, éste contiene a temperatura ambiente cerca de $2,7 \times 10^{22}$ moléculas, por lo que $S_2-S_1=0.26 \text{ J/K}$.

d) Ejemplo 2

Calcular la entropía de un sólido con N átomos y m vacantes. De un ejemplo anterior se sabe que $\Omega = (N+m)!/N!m!$

$$\ln(\Omega) = \ln(N+m)! - \ln N! - \ln m!$$

Ahora se usa la aproximación de Stirling: para números muy grandes $\ln N! = N \ln N - N$.
Luego

$$\ln(\Omega) = (N+m) \ln(N+m) - (N+m) - m \ln m + m - N \ln N + N$$

donde los términos subrayados se cancelan. Después de reordenar

$$\ln(\Omega) = N \ln(1+m/N) + m \ln(1+N/m)$$

después de aproximar usando $\ln(1+m/N) = m/N$, lo que es válido porque $N \gg m$:

$$\ln(\Omega) = m [1 + \ln(N/m)]$$

$$S = km [1 + \ln(N/m)]$$

Notar que la condición $N \gg m$ no implica que el logaritmo $\ln(N/m)$ sea un número grande, por lo que no es posible despreciar la unidad.

Aplicación numérica:

a) Se sabe que, para el cobre a temperatura ambiente:

$$N = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad \text{y} \quad m/N = 2.2 \times 10^{-15}$$

de donde $m = 1.8 \times 10^{14}$ vacantes/ m^3

Luego: $\ln(N/m) = 33.8$

$$\begin{aligned} S_{\text{vacantes}}(\text{Cu a T ambiente}) &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 1.81 \times 10^{14} \text{ m}^{-3} \times (1+33.8) \\ &= 8.6 \times 10^{-8} \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

b) Para el mismo material a 1084 °C, inmediatamente bajo la temperatura de fusión, $m/N = 6 \times 10^{-4}$, lo que significa que casi un 0.1% de las posiciones es una vacante, de donde $m = 5.1 \times 10^{25}$ vacantes/ m^3

Luego: $\ln(N/m) = 7.4$ por lo que:

$$\begin{aligned} S_{\text{vacantes}}(\text{Cu a } 1084^\circ\text{C}) &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 5.1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \times (1+7.4) \\ &= 65.9 \text{ kJ K}^{-1} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

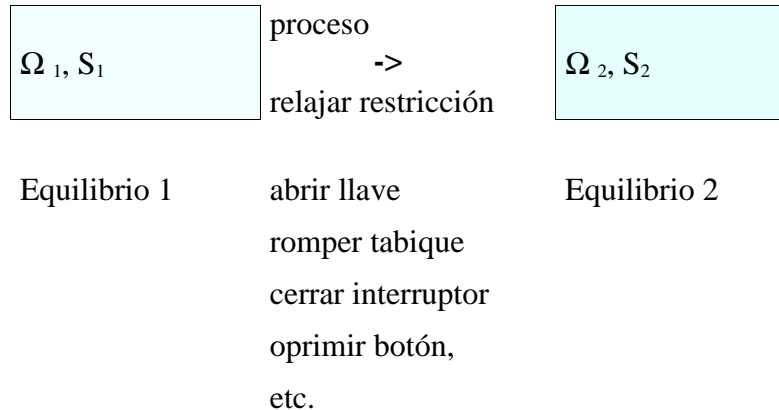
Nota: S_{vacantes} no representa la entropía del cobre por unidad de volumen, sino la contribución de las vacantes a dicha entropía.

2ª Ley de la termodinámica

ley de crecimiento de la entropía

i) **Sistema aislado** El problema de interés es determinar cómo evoluciona la entropía S en los procesos que experimenta el sistema aislado. Sólo se considerará el caso en que el sistema está inicialmente en equilibrio.

Al estar en equilibrio, el sistema no evolucionará (es parte de la definición de equilibrio), a menos que se permitan procesos a través del expediente de *relajar una restricción* (una condición que le impedía evolucionar).



En general, el número de configuraciones accesibles crece. En efecto:

Ω_1 = Configuraciones accesibles en el estado 1

Ω_2 = Configuraciones accesibles en el estado 2

= (Configuraciones que ya eran accesibles en el estado 1)

+ (Configuraciones prohibidas en 1, que se hicieron accesibles al relajar la ligadura)

Luego $\Omega_2 > \Omega_1$, lo que es equivalente a $S_2 > S_1$.

Este resultado se puede expresar de los siguientes modos, que son enunciados equivalentes para la 2ª ley:

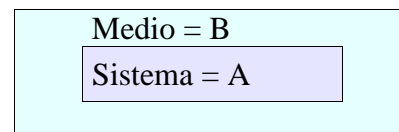
IIa) *En un sistema aislado el número de configuraciones accesibles nunca decrece*

IIb) ***En un sistema aislado la entropía nunca decrece***

IIc) *La entropía se puede crear, pero no se puede destruir*

ii) Sistema que interactúa con el medio

El universo local = AUB es un sistema aislado entonces se puede aplicar el enunciado IIb):



II d) *La entropía del universo local nunca decrece*

Observación: si el universo evoluciona desde un estado inicial "1" a un estado final "2":



La entropía S del universo es la suma $S=S_A+S_B$

La segunda ley afirma solamente que

$$S(2)>S(1),$$

es decir,

$$S_A(2)+S_B(2) > S_A(1)+S_B(1)$$

pero *no se pronuncia* sobre la evolución de la entropía en A o en B separadamente.

La situación:

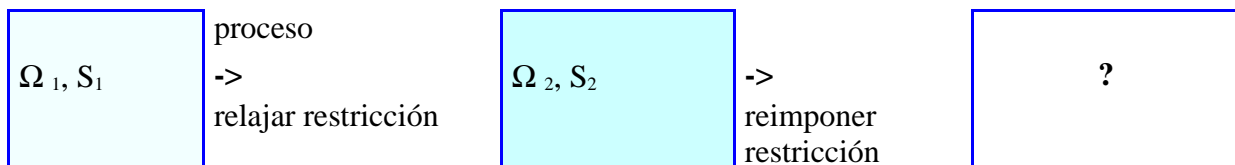
$$S_A(2)<S_A(1)$$

es posible y, de hecho, se la encontrará con frecuencia.

Esto significa que *se puede* forzar al sistema a volver a un estado menos probable (es decir, un estado anterior, de menor entropía), pero sólo si el medio avanza hacia otro estado más probable ("envejece", se "ensucia", se "degrada").

#7 Procesos reversibles

i) Sistema aislado. ¿Puede regresar el sistema al estado original *por sí mismo*? Ahora el significado preciso de la palabra *puede* es *estadístico*: ¿es probable?



a) Caso especial: $\Omega_1=\Omega_2$, es decir $S_1=S_2$

$$\begin{aligned} \text{Probabilidad[regresar al estado 1]} &= (\text{casos favorables})/(\text{casos posibles}) \\ &= \Omega_1/\Omega_2 \\ &= 1 = \text{certeza} \end{aligned}$$

el proceso se dice *reversible* si $S_1=S_2$

b) Caso : $\Omega_1>\Omega_2$

Ahora el sistema no regresa al estado original. En efecto:

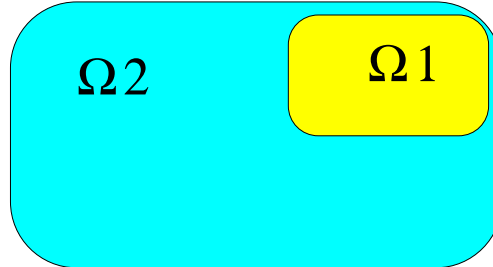
$$\begin{aligned} \text{Probabilidad[regresar al macroestado 1]} \\ &= \text{Probabilidad["sorprender" al sistema en alguna de las configuraciones accesibles} \\ &\text{al estado macroscópico 1 en el momento de restituir la ligadura]} \\ &=(\text{Casos favorables})/(\text{Casos posibles}) \end{aligned}$$

$$= \Omega_1 / \Omega_2 < 1$$

En la práctica, $\Omega_1 \ll \Omega_2$, por lo que $P[\text{regresar a 1}] \ll 1$

$P[\text{regresar a 1}] \sim \text{"imposible"}$

Es conveniente notar que las configuraciones accesibles en el estado 1 son un subconjunto (muy pequeño) de las accesibles en el estado 2:

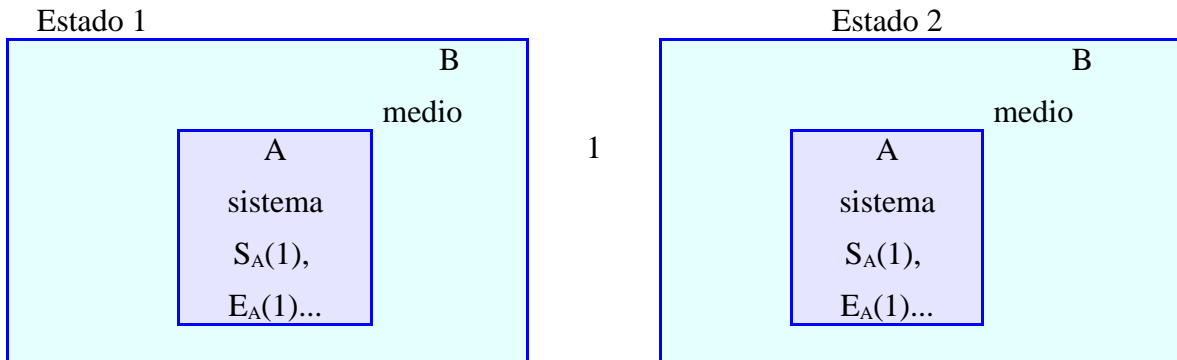


En el ejemplo típico, gas confinado en una mitad del recipiente hasta que se rompe el tabique, la probabilidad que se calcula es la de encontrar todas las moléculas concentradas en la mitad izquierda en el momento de cerrar el tabique otra vez.

Se concluye que en los procesos en que crece la entropía, el sistema no puede regresar *por sí solo* al estado de partida si se restablece una restricción inicialmente relajada. Estos procesos se llaman *irreversibles*. Se trata de una afirmación estadística, pero que tiene el carácter de certeza para sistemas macroscópicos.

Para el sistema aislado:		
Proceso reversible	\Leftrightarrow	$S = \text{constante}$
Proceso irreversible	\Leftrightarrow	$S \text{ crece}$

ii) Sistema que interactúa con el medio



Sea S la entropía del universo local: $S = S_A + S_B$

Por la 2ª ley debe ser: $S_2 \geq S_1$,

es decir: $S_A(2) + S_B(2) \geq S_A(1) + S_B(1)$,

pero *puede ser* $S_A(2) > S_A(1)$

a) Caso $S(2)=S(1)$ (entropía del *universo local* no cambia)

Supongamos que la entropía del *sistema* decrece: $S_A(2) < S_A(1)$,

lo que se puede reescribir como $S_A(2) = S_A(1) - \Delta S$,

donde $\Delta S > 0$. Entonces se debe verificar : $S_B(2) = S_B(1) + \Delta S > S_B(1)$

es decir, la entropía del medio aumentó.

Se concluye que el sistema *transfirió* una entropía ΔS al medio.

b) Caso $S(2) > S(1)$ (entropía del *universo* aumenta). Si, como en el caso anterior, suponemos que la del sistema disminuye en ΔS , entonces debe ser, para el medio:

$$S_B(2) > S_B(1) + \Delta S$$

En este caso hay tanto *transferencia* como *generación* de entropía. En una situación tan general, sin embargo, no se puede precisar si la entropía se generó en el sistema, en el medio, o en ambos.

Observaciones

- i) En los procesos reversibles sólo hay transferencia de entropía (no creación)
- ii) En los procesos irreversibles hay creación de entropía (también puede haber transferencia)
- iii) Un sistema aislado no puede volver *por si mismo* a un estado de menor entropía
- iv) Un sistema que interactúa con el medio sí puede hacerlo, "a costillas del medio"
- v) *Todo proceso irreversible, aunque el sistema retorne al estado original, deja una "huella" en el medio: aumentó la entropía del medio*
- vi) *Todo proceso irreversible deja una "huella" indeleble en el universo local: aumenta la entropía de éste*
- vii) Sistemas como los seres vivos, de relativamente baja entropía pero que ejecutan permanentemente procesos irreversibles (crean mucha entropía) deben transferir permanentemente entropía al medio y éste debe ser capaz de recibirla (se parece al problema de la basura). Comemos alimentos de baja entropía y eliminamos residuos de alta entropía, aspiramos oxígeno y exhalamos CO_2 de mayor entropía, recibimos luz del sol a 6000K (luz de baja entropía) y emitimos radiación térmica a 300K (luz de alta entropía).

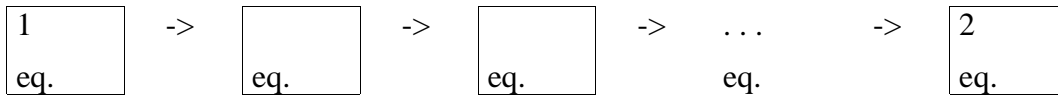
La entropía es extensiva

- 1) Es aditiva
- 2) Está contenida en el sistema
- 3) Se puede transferir

#8 Procesos Cuasiestáticos

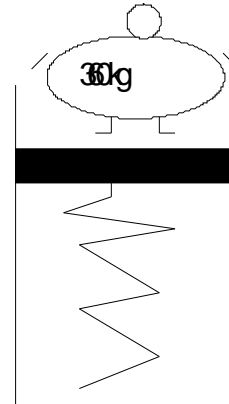
El concepto es superfluo, pero muy usado en la literatura.

i) Dados dos estados de equilibrio, se llama cuasiestático a aquellos procesos en que *todos los estados intermedios son de equilibrio*.



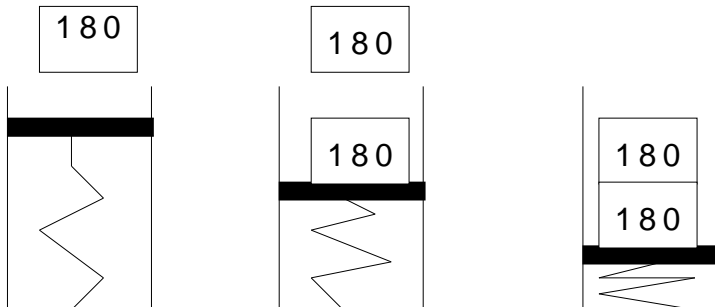
a) Contraejemplo:

compresión violenta y repentina de un resorte



b) Contra ejemplo más débil:

compresión paulatina del resorte en dos etapas



c) Proceso (casi) cuasiestático		Chorro de arena que cae lentamente
---------------------------------	--	------------------------------------

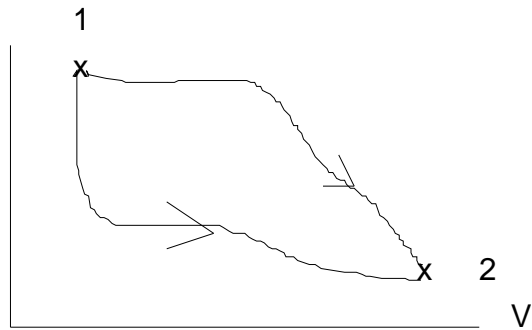
En los casos a) y b) la compresión del resorte no es uniforme, mientras que sí lo es *aproximadamente* en el caso c).

Si en lugar de un resorte, se comprimiera un gas, en los casos a) y b) la presión sería inhomogénea, siendo mayor en el frente de compresión. En el caso c) sería aproximadamente homogénea y el gas podría describirse muy bien como un sistema en equilibrio.

ii) Representación gráfica

a) Los estados de equilibrio están descritos por unas pocas variables y se pueden asociar a puntos en el espacio de esas variables, en el ejemplo P y V.

Cada punto del plano representa un estado de equilibrio



b) Estados que no son de equilibrio no se pueden representar en el plano (no basta un número para describir la presión, hay que darla para cada punto del espacio)

c) Los procesos cuasiestáticos se pueden representar como una curva continua en el espacio de coordenadas, que va de 1 a 2

d) Hay muchos procesos cuasiestáticos que conectan los estados 1 y 2

e) Los procesos que no son cuasiestáticos no se pueden representar en el plano

iii) Dificultades

a) Los procesos cuasiestáticos son una idealización.

b) Los procesos cuasiestáticos no ocurren en el tiempo, porque los estados de equilibrio no evolucionan en el tiempo (está implícito en la definición de equilibrio).

c) Se trata, por lo tanto, de una aproximación. En la práctica, un proceso se considera cuasiestático si los estados intermedios se pueden describir como estados de equilibrio dentro de la precisión experimental.

#9 Procesos reales

i) Ocurren en el tiempo

Luego, hay estados intermedios que no son de equilibrio

No son cuasiestáticos

ii) Relación real-cuasiestático-reversible

Proceso no cuasiestático

=>por lo menos en una parte del proceso hay evolución temporal y la entropía S crece, por lo que son irreversibles

no cuasiestático => irreversible

reversible => cuasiestático

real =>no cuasiestático => irreversible

(no es proceso real) <= cuasiestático <= reversible

iii) Definiciones alternativas

- a) Proceso reversible: *sucesión ordenada de estados de equilibrio de igual entropía*
- b) Proceso cuasiestático: *sucesión ordenada de estados de equilibrio*
- c) Proceso real: *sucesión temporal de estados (de equilibrio y no equilibrio)*

iv) Observación: *dados dos estados 1 y 2, de equilibrio, S_1 y S_2 son independientes del proceso que va de 1 a 2, sólo dependen de estado (pero la entropía del medio sí puede ser diferente, porque su estado puede serlo).*

#10 Axioma de equiprobabilidad

En el estado de equilibrio, todas las configuraciones son equiprobables

- a) Es un *axioma*, no se demuestra
- b) $P[\text{configuración } i\text{-ésima}] = 1/\Omega$, $i=1, \dots, \Omega$
- c) Justificación: considerar el ejemplo usual, gas confinado en la mitad del recipiente cuando se rompe el tabique



Inmediatamente después de romper el tabique

- a) Acaban de hacerse accesibles Ω_2 configuraciones ($\Omega_2 \gg \Omega_1$)
- b) El sistema aun no ha tenido tiempo de ocuparlas
- c) El sistema está en una de las Ω_1 configuraciones iniciales, a pesar de haber Ω_2 accesibles
- d) NO está en equilibrio
- e) NO todas las configuraciones accesibles son equiprobables

$1/\Omega_1$ si $i =$ configuración con
todas las moléculas al lado izquierdo

$P[\text{configuración } i]=$

0 si $i =$ configuración con
alguna molécula al lado derecho

En este caso se dice que el sistema está "preparado": sabemos que se encuentra en un subconjunto de las configuraciones accesibles, tratándose de una configuración de no equilibrio.

#11 Entropía e información

Existe una forma alternativa de interpretar la entropía. Consideremos un sistema como una "caja": queremos determinar cuantitativamente nuestro conocimiento sobre la misma. En general, tenemos acceso a la caja "por afuera", midiendo su volumen, masa, etc., pero no sabemos que hay "adentro". La siguiente tabla ilustra algunas posibles situaciones relativas a nuestro conocimiento:

Situación	Conocimiento	Ignorancia	Observaciones
Sabemos exactamente en qué configuración se encuentra el sistema	Sabemos todo	Ignorancia =0	En esta situación nos encontramos en posición del conocimiento máximo posible e imaginable sobre el sistema
Sabemos que se encuentra en algunas, pero no en otras de las configuraciones accesibles	Sabemos menos que antes	Ignorancia >0	Tenemos conocimiento parcial sobre lo que hay "adentro" de la caja
Sabemos que se encuentra en una cualquiera de las configuraciones accesibles, y nada más	Sabemos aun menos que antes	Ignorancia creció	Físicamente es la situación en que conocemos el (macro) estado del sistema, pero no sabemos nada con respecto a la configuración accesible en que se encuentra
Ni siquiera sabemos cuales pueden ser las configuraciones accesibles	Sabemos todavía menos que antes	Ignorancia enorme: "excesiva"	Físicamente ignoramos incluso cuál es el estado macroscópico: si lo supiéramos, al menos sabríamos cuáles son las configuraciones accesibles

Encontramos con que el observador que se encuentra frente a un estado de equilibrio se encuentra en la tercera situación y que el equilibrio es la situación de ignorancia máxima supuesto que el estado macroscópico esté determinado.

Lo anterior se puede ilustrar con el ejemplo de un sistema que se encuentra en un estado con dos configuraciones accesibles, la "1" con probabilidad "x" y la "2" con probabilidad $1-x$. La tabla siguiente indica la situación para algunos valores de x.

x	Situación del sistema		
1,0	Sabemos con certeza que esta en i=1	Sabemos todo, el 100%	"Ignorancia"=0
0,7	Sabemos que está en i=1 el 70% del tiempo	Sabemos "bastante", un 70%	"Ignorancia" creció
0,6	Sabemos que está en i=1 el 60% del tiempo	Sabemos menos que antes	"Ignorancia" creció
0,5	Sabemos que está en i=1 el 50% del tiempo	Sabemos menos que antes	"Ignorancia" creció
0,4	Sabemos que está en i=2 el 60% del tiempo	Sabemos más que antes	"Ignorancia" ahora decreció
0,0	Sabemos con certeza que esta en i=2	Sabemos todo, el 100%	"Ignorancia"=0

Se observa que nuestra ignorancia es máxima cuando $x=0,5$. En esta situación, efectivamente, lo único que sabemos es que el sistema está en alguna de sus configuraciones accesibles con igual probabilidad.

Podemos ahora pensar en un estado con tres configuraciones. Si sabemos que está en una de ellas en particular, sabemos todo. Si sabemos que está en dos de ellas (sin saber en cual) pero no en la tercera, sabemos menos que antes. Si, finalmente, sabemos que está en cualquiera de las tres, sabemos el mínimo posible.

La tarea es ahora definir una medida cuantitativa "Ig" de la ignorancia que satisfaga las condiciones:

- a) $Ig \geq 0$
- b) $Ig = 0$ si el sistema está con certeza en una configuración determinada
- c) Ig crece a medida que sabemos menos sobre la configuración en que se puede encontrar el sistema

Sea un sistema que se encuentra en un estado con Ω configuraciones accesibles, cada una de ellas con probabilidad x_i , $i=1, \dots, \Omega$. Naturalmente se debe cumplir $\sum x_i = 1$.

Def.
$$Ig(x_1, x_2, \dots, x_\Omega) = -\sum x_i \ln x_i$$

donde se acepta que $0 \ln 0 = 0$

Puesto que los x_i son menores que la unidad, Ig es no negativo.

Si el sistema se encuentra en una configuración dada, por ejemplo la primera, se cumple $x_1=1$ y todos los demás son nulos. Como $\ln 1=0$, $Ig(1, 0, 0, \dots, 0)=0$.

Teorema: la "ignorancia" Ig es máxima cuando todas las configuraciones son equiprobables.

Dem. Hay que maximizar la función

$$Ig(x_1, x_2, \dots, x_\Omega) = -\sum x_i \ln x_i$$

sujeta a la condición :

$$R = \sum x_i - 1 = 0$$

Esto se hace recurriendo a los multiplicadores de Lagrange, minimizando la función

$$F = Ig - \lambda R$$

Derivando con respecto a x_j se llega a

$$\partial F / \partial x_j = -1 - \ln x_j - \lambda = 0$$

o sea $\ln x_j = -(1 + \lambda)$

esto significa que x_j no depende de j , que es precisamente lo que se quería demostrar.

Por la condición de normalización debe ser entonces $x_j = 1/\Omega$. Reemplazando en Ig se concluye que:

$$Ig(\text{máx}) = -\sum (1/\Omega) \ln(1/\Omega)$$

$$=-(1/\Omega)\ln(1/\Omega)\Omega \quad \text{suma con } \Omega \text{ términos iguales}$$

$$=+\ln \Omega$$

Pero la entropía es

$$S=k\ln \Omega$$

Salvo por la constante dimensional k, S se puede interpretar como una medida de la ignorancia en que se encuentra un observador externo que conoce el estado macroscópico de equilibrio de un sistema, pero desconoce completamente en qué configuración se puede encontrar. En teoría de la información se usa la función "-I".

Nótese que se trata de una *interpretación* y que como tal está sujeta a controversia, a veces bastante fuerte. Personas importantes, incluyendo autores de libros citados en la bibliografía del curso, son completamente contrarios a esta interpretación.

Comparación entre información y entropía.

1) La información es un concepto matemático abstracto relativo a conjuntos medibles en forma no especificada.

La entropía involucra mediciones conformes a opciones físicas.

Nótese que distinguir entre partículas idénticas equivale a pretender entregar información inexistente, por cuanto no existen mediciones que la puedan entregar.

2) La información sobre un sistema aislado no puede aumentar, ya que nueva información requiere una medición, en cuyo caso el sistema no está aislado. En cambio sí puede disminuir en la medida que se relajan ligaduras que periten acceder a nuevas configuraciones. Los procesos reversibles conservan la información mientras que los irreversibles la destruyen.

3) Las leyes físicas son relaciones entre diferentes tipos de información.

4) El error en las mediciones físicas corresponde al ruido en la información.

#12 Ecuación fundamental de un sistema

Ejemplo ¿Cómo depende la entropía S del volumen y la energía para un gas de N partículas que no interactúan?

i) Dependencia con respecto al volumen. Se considera nuevamente un sistema aislado que contiene al gas confinado en un sector de volumen V. Al romperse el tabique, el gas se expande al volumen V+ΔV. Ya que el sistema está aislado, la energía se mantiene constante. Este experimento se conoce como *expansión libre*.



volumen V
entropía S
energía E

expansión

1

libre



volumen V+ΔV
entropía S+ΔS
energía E

Por lo que ya se ha visto, el número de configuraciones accesibles, a energía constante, se supone proporcional al volumen: $\Omega=(KV)^N/N!$

$$\begin{aligned} \text{Entonces} \quad S_2-S_1 &= k \ln(\Omega_2/\Omega_1) \\ S(E, V+\Delta V)-S(V) &= k \ln[(V+\Delta V)/V]^N \\ &= Nk \ln(1+\Delta V/V) \text{ se desarrolla en serie a orden 1} \\ &= Nk \Delta V/V \end{aligned}$$

es decir: $[S(E, V+\Delta V)-S(V)]/\Delta V = Nk/V$

$$\partial S(E, V)/\partial V = Nk/V$$

ii) Dependencia con respecto a la energía. Supóngase un nuevo experimento, en el cual se le entrega una energía ΔE al gas *sin* modificar su volumen. El problema es ahora similar al anterior, en cuanto a que no sabemos como calcular las configuraciones accesibles.

La condición $E=\text{constante}$ se puede reescribir como:

$$\sum p_i^2/2m = E, \quad i=1, \dots, N \quad \text{o bien como} \quad \sum p_j^2 = 2mE, \quad j=1, 2, \dots, 3N$$

Esa condición define una hiperesfera en un espacio de $3N$ dimensiones. Parece razonable suponer que el número de configuraciones accesibles es proporcional al "área" de esta esfera, que a su vez es proporcional al "radio" elevado a $(3N-1)$. En este caso el cuadrado del "radio" es proporcional a E^{3N-1} , o sea, el "radio" es proporcional a $E^{(3N-1)/2}$, por lo que $\Omega = C_1 E^{(3N-1)/2}$

luego $S(E, V) = k \ln \Omega = \ln C_1 + (3N-1)/2 \ln(E)$

pero $3N \gg 1 \quad S(E, V) = (3N/2) \ln(E) + \text{cte}$

entonces: $\partial S(E, V)/\partial E = (3/2)Nk/E$

iii) La experiencia indica que, si el número de partículas permanece constante, entonces el gas tiene solamente dos variables independientes. Luego, el sistema queda completamente descrito por las ecuaciones:

$$\partial S(E, V)/\partial V = Nk/V$$

$$\partial S(E, V)/\partial E = 3Nk/(2E)$$

Integrando la 1ª ecuación: $S(E, V) = Nk \ln(V) + \Phi(E)$,

donde $\Phi(E)$ es una función arbitraria de la energía. Reemplazando en la 2ª ecuación:

$$d\Phi/dE = 3Nk/(2E) \Rightarrow \Phi = (3/2)Nk \ln(E) + \text{constante}$$

Finalmente se puede poner: $S(E, V) = Nk \ln V + (3/2)Nk \ln E + S_0$, que se denomina entropía del *gas perfecto*. S_0 es una constante que se determina asignando una entropía arbitraria a un estado de referencia

iv) Ecuación o relación fundamental

La relación que expresa la entropía de un sistema en equilibrio en función de la energía E y de las demás magnitudes extensivas se conoce como ecuación fundamental del sistema:

$$S=S(E,V,N,\dots) \text{ , representación de entropía, o}$$

$$E=E(S,V,N,\dots) \text{ , representación de energía, o}$$

$$f(E,S,V,N)=0 \text{ , relación fundamental que permite despejar } S \text{ o } E$$

Contiene *toda* la información relativa a los estados de equilibrio del sistema.

Fuera del ejemplo anterior (gas perfecto), sólo rara vez se la puede obtener de manera explícita.

No se debe confundir con las *ecuaciones de estado*, que son relaciones entre las magnitudes *medibles* que describen al sistema, tanto extensivas como intensivas (que aún no se han definido).