

Clase 5: Entropía e irreversibilidad

<i>Ejemplos</i>		43
<i>Un poco de estadística. Orden y desorden</i>		45
<i>Ejemplo: multiplicidad de un gas ideal</i>		46
<i>Entropía estadística – Relación con la multiplicidad (Boltzmann)</i>		48
<i>Paradoja de Gibbs</i>		49
<i>Tema extra: La entropía en la biología</i>		50

Clase 5: Entropía e irreversibilidad

Ejemplos

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*.

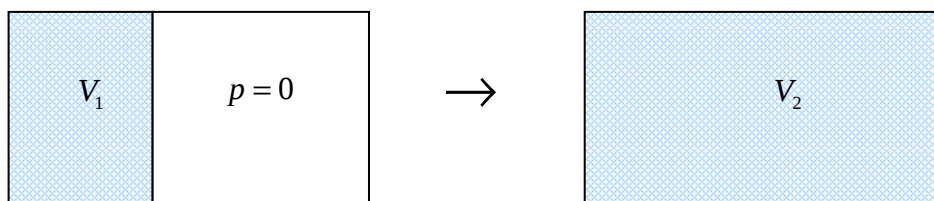
Vamos a ver un par de ejemplos muy simples.

- 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 ΔS :

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

(notar que podríamos haber hecho la cuenta directamente usando la expresión (5) de la clase anterior).

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

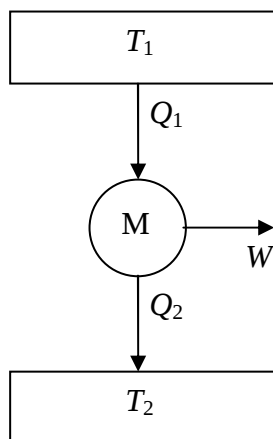


Repentinamente se saca el tabique. ¿Cuánto varía la entropía del gas? El proceso es netamente irreversible (una expansión libre), de modo que, para calcular ΔS tenemos que **inventarnos** un camino reversible que una el estado inicial y el final. Ya vimos que, en la expansión libre de un gas ideal no 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) de la clase 4).

- 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 ΔS :

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1 - W}{T_2} \geq 0 \quad (1)$$

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 (1) 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 (μe): 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.

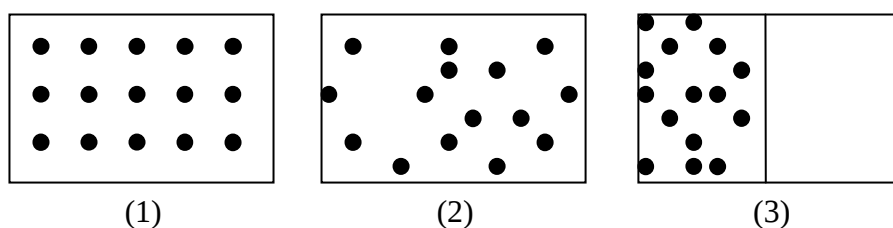
Macroestado(Me): se especifica para el sistema en su conjunto. Valores medios para el sistema total: V , T , $\langle E \rangle$, etc.

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

Un macroestado será tanto más probable 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 menor 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)

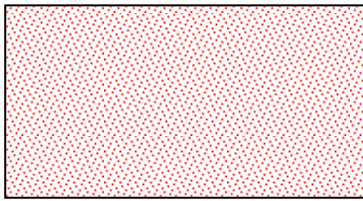
- El siguiente es (3): acá hay más correlación que en (2) entre las partículas, porque sabiendo en qué mitad del recipiente se encuentra una de ellas, sabemos que todas las otras se encuentran en esa misma mitad.
- Finalmente, el sistema más desordenado es (2): la posición de una partícula no nos dice nada sobre las otras. No hay correlación.

Ejemplo: multiplicidad de un gas ideal

- 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:

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

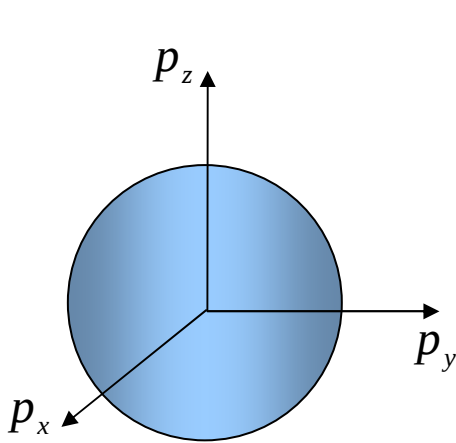
¿Cómo cambia esta multiplicidad con el volumen? Eso es inmediato. Supongamos dos estados posibles de volúmenes V_1 y V_2 , la razón entre las multiplicidades de esos dos estados es:

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

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

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:

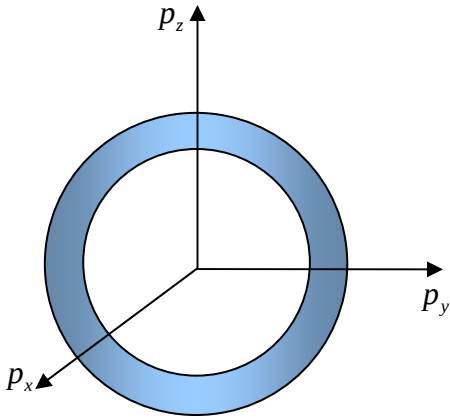


$$2mE = \sum_{\alpha=1}^3 p_{\alpha}^2$$

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:

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

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

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

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

Con lo que:

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

$\Omega_{\bar{p}} \propto E^{\frac{3N}{2}} \delta E$

(donde tiramos el 1 del exponente frente a $3N$; recordar que $N \sim 10^{24}$)

Si ahora hacemos lo mismo que en 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 monoatómico es

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

Entonces:

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

• 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:

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

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

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

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') de la clase 4).

¿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:

$$\boxed{S = k \ln \Omega}$$

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.

Entropía estadística – Relación con la multiplicidad (Boltzmann)

• 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 Ω el número de microestados compatibles con un determinado macroestado. Dijimos que el macroestado de mayor multiplicidad correspondía a la situación de equilibrio. Entonces:

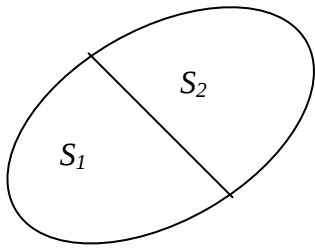
Equilibrio $\Leftrightarrow$ máximo Ω (compatible con los vínculos)

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:

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

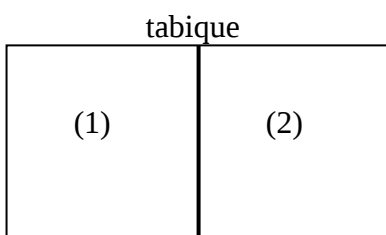
La única función que cumple con esta condición es el logaritmo; luego:

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

- 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:

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

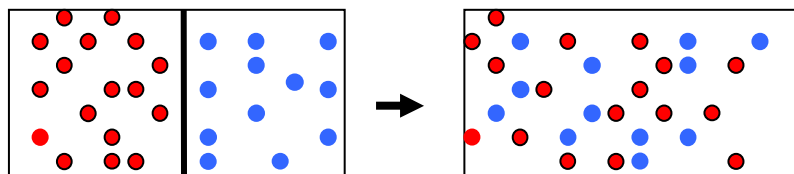
Sin el tabique, para el gas completo:

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

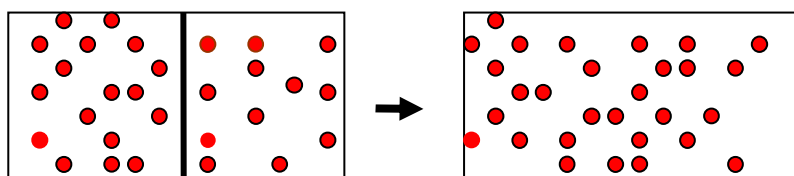
¿Dónde está la falla?

La aditividad se demostró basándose en el hecho 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 *distinguibles* (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 definido 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 se dice “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, están inscriptos 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.

