

## **Entropía:**

Las leyes de la mecánica son simétricas frente al intercambio del sentido de tiempo: futuro por pasado ( $t$  por  $-t$ ). Si se ve una película (caída de una piedra) pasada al revés, los procesos son absolutamente naturales. En procesos termodinámicos (procesos que implican intercambio de calor) la situación es distinta: si se ponen en contacto dos cuerpos a distintas temperaturas, al cabo de cierto tiempo los dos cuerpos van a adquirir la misma temperatura. El proceso nunca ocurre espontáneamente en el sentido inverso. En procesos termodinámicos el tiempo tiene un sentido establecido.

Los fenómenos termodinámicos acompañados de proceso de aproximación al equilibrio térmico, son irreversibles, por ejemplo en procesos donde hay transformación de energía cinética en calor, tiende al equilibrio y necesariamente a la irreversibilidad.

Si tenemos un sistema aislado que está en equilibrio térmico, sus partes internas están también en equilibrio térmico y por ello entonces no puede ocurrir ningún cambio macroscópico visible al sistema. Es decir, una vez que el sistema llegó al equilibrio no evoluciona más, el sistema queda inerte. Al sistema en estado de equilibrio es imposible extraer energía útil, trabajo mecánico. Estos hechos señalan una síntesis del contenido de la Segunda Ley de la Termodinámica: a partir de cuerpos en equilibrio térmico es imposible realizar trabajo mecánico. Si queremos extraer trabajo de un sistema necesitamos que tenga contacto con dos fuentes que no estén en equilibrio térmico (a distintas temperaturas). Por ejemplo: máquina a vapor.

La magnitud entropía cuantifica los cambios que ocurren en sistemas donde hay intercambio de calor. Clausius propone que el calor no puede pasar de forma espontánea de una fuente fría a una fuente caliente. A esta Ley le da forma matemática, en 1865, cuando introdujo el concepto de energía, nace de pensar que si se tiene un proceso termodinámico en el cual hay un intercambio de calor con una determinada fuente a cierta temperatura es decir, de una fuente térmica uno extrae una cierta cantidad de calor, entonces hay un cambio de entropía. Esta observación provee otra forma de enunciar la segunda Ley de la Termodinámica: si los procesos son reversibles el cambio de entropía tiene que ser igual a esta cantidad y si no, en general es mayor.

El concepto de entropía se introdujo inicialmente en el marco de la Termodinámica para caracterizar la propiedad de los procesos termodinámicos de tener una dirección preferida. Los procesos en la Naturaleza, que tienen carácter termodinámico, no ocurren en cualquier sentido, ocurren siempre en el caracterizado por el incremento de la magnitud que introdujo Clausius y llamo entropía.

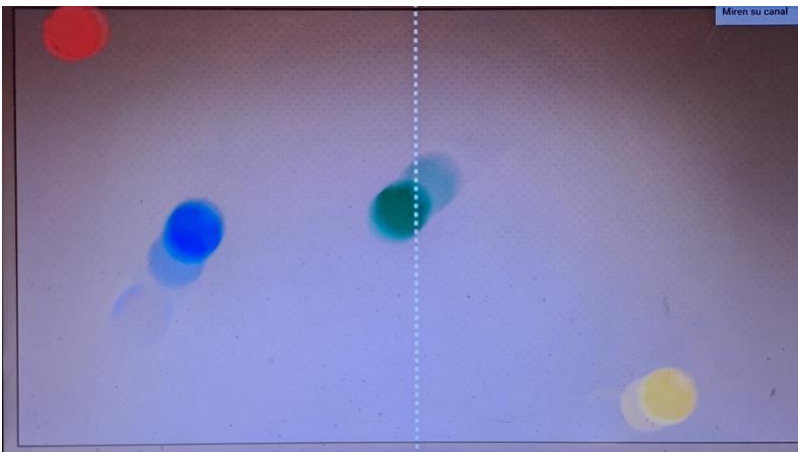
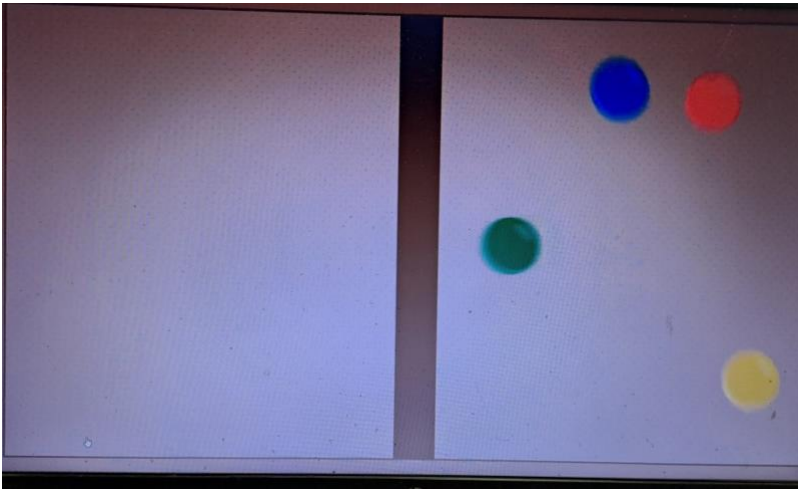
Si consideramos un sistema aislado y lo dejamos evolucionar, lo hace en una dirección tal que la entropía queda igual (proceso reversible) o crece, pero nunca disminuye.

La naturaleza de la irreversibilidad a nivel microscópico y a nivel macroscópico son diferentes.

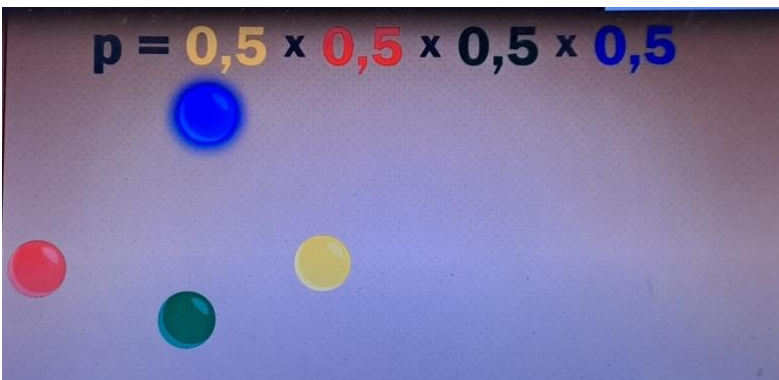
Empujar un cuerpo, es un proceso irreversible, ya que si dejamos de empujar, el cuerpo se detiene debido al rozamiento, nunca vamos a ver que este se mueva espontáneamente en alguna dirección. A nivel microscópico, inicialmente el cuerpo se está moviendo en forma organizada en una dirección. Todas sus partículas se mueven en esa dirección, de manera coherente. Al cabo de cierto tiempo esa energía de movimiento se transformó en calor debido al roce. La energía cinética que estaba organizada inicialmente porque todas las partes se movían en una dirección, se transformó en un movimiento desordenado que es lo que interpretamos como calor en esta visión termodinámica. Un proceso como el descrito es lo que llamamos degradación de la energía. La energía se degrada porque al principio está organizada de una manera bien definida y se transforma, se reparte en diferentes movimientos individuales de una manera desorganizada. En procesos irreversibles, donde siempre se manifiesta un aumento de la entropía, hay degradación de la energía.

También la irreversibilidad a nivel microscópico se puede entender, a partir del hecho que el cuerpo al detenerse por la fricción, la agitación térmica de las moléculas da lugar a un sinnúmero de posibles

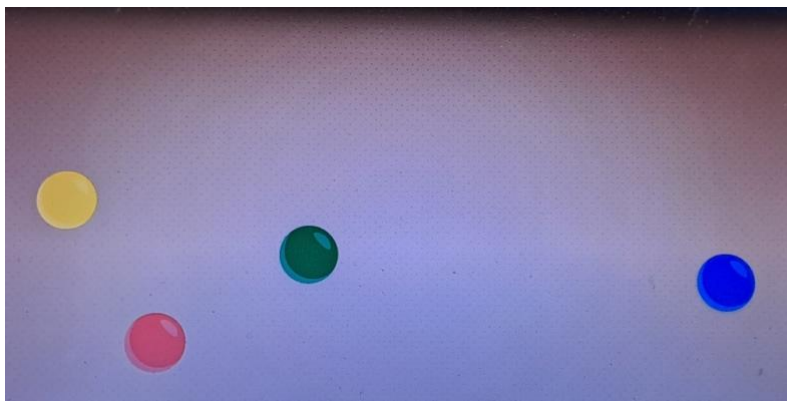
estados microscópicos. Estos se corresponden con las diferentes maneras de repartir la energía cinética original entre las moléculas agitadas térmicamente. Decimos entonces que la irreversibilidad a nivel macroscópico tiene origen probabilístico. Al fin de conceptualizar este concepto, pensemos en 4 pelotitas de colores: azul, verde, roja y amarilla en movimiento en la mitad de la caja y quitemos el separador. (Figura 1 y 2)



Vamos a suponer que las pelotitas no pierden energía al chocar con las paredes así que siempre se encuentran en movimiento. Si se para en cierto instante, la probabilidad que las 4 pelotitas estén a la izquierda, teniendo en cuenta que las pelotitas se mueven por todo el espacio, se obtiene multiplicando la probabilidad de que la pelotita amarilla este a la izquierda, por la probabilidad de que este a la izquierda la roja, y así por el resto de la pelotitas.  $P = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = (0,5)^4$  (Figura 3)



La probabilidad de que haya 3 a la izquierda y 1 a la derecha es 4 veces mayor que  $(0,5)^4$ , pues ahora a la derecha puede estar la pelotita amarilla, verde, roja, azul. (Figura 4)



En general la probabilidad de un estado en particular depende del número de configuraciones que tiene un estado, es decir, es un contador de configuraciones.

Para el estado donde todas las pelotitas estén a la izquierda solo hay una configuración.

Para el estado donde hay una pelotita a la derecha hay 4

Para el estado donde hay 2 pelotitas a la izquierda hay 6

Para el estado donde hay una pelotita a la izquierda hay 4

Para el estado donde hay una pelotita a la izquierda hay 1

Se ve que los estados donde las pelotitas estén repartidos 2 y 2 son más probables porque tienen más configuraciones posibles.

Si pensamos en una caja donde en la mitad se encuentra un gramo de gas hidrogeno y quitamos el separador. En este gas hay el número de Avogadro de átomos del orden de  $10^{23}$ .

El número de configuraciones en las que los átomos estén repartidos equitativamente es lo que llamamos desorden (es un número muy grande), mientras que el número de configuraciones en las que todos los átomos se encuentren a la izquierda es lo que llamamos orden (el número es 1), lo que hace que la probabilidad sea muy pequeña (prácticamente nula). Al abrir la compuerta el gas se distribuye por todo el volumen y no hay ninguna Ley que impida que los átomos se esparzan, es simplemente que esta configuración es más probable, de hecho tampoco hay una ley que impida que los átomos se agrupen en una esquina, simplemente es improbable.

La naturaleza simplemente por probabilidad prefiere el desorden que el orden.

Se pueden establecer cientos de miles de configuraciones en el cual el estado final está desordenado, es más probable que ocurra entonces es entropía.

La fórmula de entropía afirma que esta es proporcional al logaritmo del número de estados microscópicos compatibles con el estado macroscópico del sistema.

Las distribuciones de energía de Boltzmann se llaman macroestados, en sentido de ser estados observables desde el punto de vista macroscópico, y los números de combinaciones se llaman microestados, ya que no son observables directamente. En general, cada macroestado tiene un cierto número de microestados asociados a este, en el sentido de que dan lugar a las mismas propiedades observables, y su probabilidad aumenta directamente con el número de estos.

La fórmula de  $S = k \cdot \log W$ , en lenguaje moderno, se expresa: la entropía es directamente proporcional al logaritmo del número de microestados ( $W$ ) compatibles con macroestado. El logaritmo simplifica los cálculos de probabilidad (ya que la mayoría de las permutaciones se calculan a base de productos) y, además reproduce el aspecto de la entropía de ser aditiva, en el sentido de que la entropía de dos

sistemas se suma en vez de multiplicarse, como lo haría la permutabilidad. Es esta la formula grabada en la tumba de Boltzmann.

En el lenguaje ordinario se suele decir que la entropía es una medida del desorden de un sistema. Esta noción no tiene cabida en la formulación de Clausius y tampoco parecía muy aplicable en la primera definición de Boltzmann. El enfoque de 1877 hace posible explicar la relación entre entropía y desorden de manera natural.

### La entropía de Shannon

La definición de entropía de Boltzmann era tan general que fue usada con muy buenos resultados en matemáticas y computación. La aplicación más conocida es probablemente la llamada entropía de Shannon, que mide la cantidad de información contenida en un mensaje. Supongamos un mensaje consistente en unos y ceros. Si la frecuencia de unos y ceros no fuera aleatoria, sino que hubiese ciertas tendencias hacia más ceros o más unos, un observador que leyese la cadena en orden podría predecir, hasta cierto punto, el valor siguiente. La cadena 1111111111111111... Es bastante predecible: es muy probable que el siguiente valor sea 1. En este caso, leer ese dato nos proporciona muy poca información, porque uno ya sabe todo lo que necesita antes de ver el mensaje: su entropía de Shannon es mínima. Por el contrario, la entropía de Shannon es máxima cuando su cadena es aleatoria de ceros y unos. En este caso, la única forma de saber cuál es el carácter es verlo. En la práctica, la mayoría de los mensajes tienen una entropía de Shannon relativamente baja, debido a preponderancia estadística de ciertas letras. Eso hace que contengan poca información, lo que los convierte en fáciles de comprimir. Esta es la idea en la que se basan los programas de comprensión de archivos. La relación de entropía de Shannon y Boltzmann estuvo poco clara hasta mediados de la década de 1950. Se ha sugerido que la entropía de Boltzmann puede interpretarse como un caso particular de la de Shannon, en el sentido que, cuando es máxima, el cuerpo que describe se encuentra en el estado más aleatorio posible, es decir, con una entropía de Shannon muy alta. Así pues, la entropía de Boltzmann se puede calcular como la información necesaria para especificar el estado de cada una de las moléculas del cuerpo, si se conocen los detalles macroscópicos.