

Capítulo 2

Entropía

Medios continuos: la escala intermedia

Se desea pasar de la descripción microscópica (atómico-molecular) de los sistemas macroscópicos (unas 10^{25} ecuaciones del movimiento del tipo $m_i d\vec{v}_i = \vec{F}_i dt$ para sistemas usuales), a una descripción macroscópica en la que sólo intervengan los parámetros aditivos: masa (en realidad, cantidad de sustancia), cantidad de movimiento y energía. El porqué se desea retener estos 5 parámetros escalares (1+3+1) y no otros (u otro número) se ha visto en el Cap. 1. Si se elige como sistema termodinámico una masa de control m en movimiento con velocidad \vec{v} (la del centro de masas), las leyes de conservación (balance másico, mecánico y energético) para un proceso infinitesimal serán:

$$\left. \begin{aligned} dm &= 0 \\ m d\vec{v} &= \vec{F} dt \\ md\left(u + \frac{1}{2}v^2 + gz\right) &= dQ + dW \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

¿Qué pasa con el resto de grados de libertad (casi todos)? Pues, que no interesa su evolución detallada, es decir, no interesa conocer la distribución de masa, cantidad de movimiento y energía entre los diferentes microestados (estados microscópicos). Para entender el porqué, veamos cuál es la realidad experimental. Si se representa el cociente incremental dm/dV para sistemas con volúmenes cada vez más pequeños en el entorno de un punto (x,y,z) , se obtiene una función como la de la Fig. 2.1, que indica que existe una escala intermedia de tamaños (entre la escala atómico-molecular λ y la escala de interés L) en la cual están bien definidos los valores medios y se puede hablar por ejemplo de densidad en un punto del medio continuo (sin tener que especificar su tamaño), ya que $\rho = dm/dV = d(2m)/d(2V)$ si m es aditiva, es decir, si $d(2m) = 2dm$. La existencia de esta escala intermedia es lo que permite introducir la teoría de funciones de campo (p.e. $\rho(x,y,z)$), y no de partícula atómico-molecular, m_i , lo que da origen al modelo de medio continuo y es el fundamento de la Física macroscópica (Termodinámica, Mecánica de fluidos, Elasticidad, etc). Por tanto, las dimensiones de los sistemas macroscópicos han de ser $>10^{-8}$ m para sustancias condensadas y $>10^{-6}$ m para gases en condiciones normales), para poder estudiarlos como medio continuo.

¿Por qué existe la escala intermedia? Pues porque los diversos fenómenos que tienen lugar en la Naturaleza tienen escalas de tamaño y tiempo muy diferenciadas, y además en la modelización del mundo físico entra en juego el observador, que impone las suyas, según su interés.

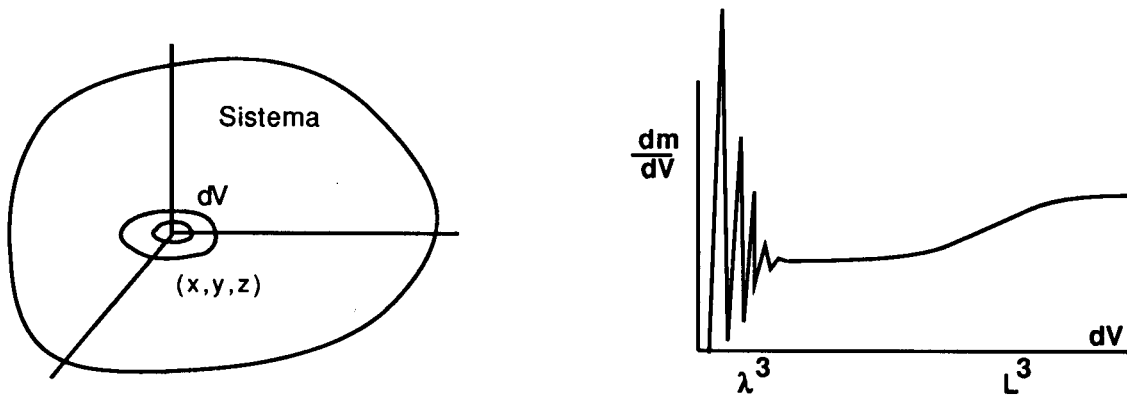


Fig. 2.1. Variación de la densidad media con el tamaño del sistema.

Influencia de las escalas de espacio y tiempo en la Termodinámica

Dependiendo de la naturaleza de la evolución, se pueden definir unas escalas propias o naturales del sistema, de longitud L_n y de tiempo t_n , en la forma siguiente. Sean ϕ_n las coordenadas o variables consideradas, y $\phi_{n,eq}$ los valores asintóticos que éstas alcanzarían si se aislara el sistema y se esperase un tiempo suficiente. Es un hecho experimental, que se conoce como Segundo Principio de la Termodinámica, que todo sistema aislado tiende a alcanzar ese estado bien definido que se llama de equilibrio, el cual se analizará en detalle más adelante. Los valores característicos serán:

$$L_n \equiv \frac{\langle \phi_n \rangle}{\langle \partial \phi / \partial x \rangle} \quad t_n \equiv \frac{\langle \phi_n - \phi_{n,eq} \rangle}{\langle \partial \phi / \partial t \rangle} \quad \text{siendo } \phi_{n,eq} \equiv \lim_{t/t_n \rightarrow \infty} \langle \phi_n \rangle \quad (2.2)$$

donde $\langle \rangle$ se refiere a los valores medios. A t_n se le denomina tiempo de relajación de la variable ϕ_n .

En la Naturaleza se suele presentar una graduación en los tiempos de relajación de los diversos procesos, los cuales, ordenados de más a menos rápidos, pueden ser: transiciones nucleares, transiciones atómicas, transiciones moleculares, colisiones moleculares, reacción química, tiempo de residencia en un cierto volumen de control, transmisión de calor, difusión de especies, etc.

En cualquier caso, la fuerza que obliga al sistema a ajustarse a las condiciones de contorno externas es proporcional a la superficie, $\approx dV^{2/3}$, por ser un flujo, mientras que la inercia que presenta el sistema será proporcional al volumen, dV , ya que cada porción de él debe sufrir el cambio. Por consiguiente, el tiempo que tarda el sistema en conseguir adaptarse (tiempo de relajación) será proporcional a $dV/dV^{2/3} = dV^{1/3}$, es decir, proporcional a la dimensión del sistema y por tanto muy pequeño si se eligen sistemas diminutos.

Por otra parte el observador, dependiendo de su interés, elige sus escalas L_o y t_o , y es entonces cuando se decide cuáles de las propiedades ϕ_n van a considerarse como variables: aquéllas con tiempo de relajación del orden de t_o . Con ello se dejan a un lado los procesos

muy rápidos ($t_n \ll t_0$) que se supondrán en estado de equilibrio desarrollado, y los procesos muy lentos ($t_n \gg t_0$) que se supondrán en equilibrio congelado.

Cuando se dice $t \rightarrow 0$ o $t \rightarrow \infty$ en el modelo termodinámico, lo que en realidad se quiere decir es $t \ll t_0$ y $t \gg t_0$, pero sin salirse de los límites marcados por el mayor $t_n < t_0$ y el menor $t_n > t_0$ no tenidos en cuenta. Similarmente, $L_n \ll L_0$ y $L_n \gg L_0$ significa discontinuidad y uniformidad, respectivamente.

Estas consideraciones permiten abordar con claridad una de las dificultades conceptuales tradicionales: la relevancia de la variable tiempo en Termodinámica. Muchas veces se argumenta que la Termodinámica no trata problemas espacio-temporales porque las variables espacio y tiempo no entran en su formulación. Otras veces se dice que la Termodinámica sí incluye estas variables, pero que actualmente sólo está desarrollada la parte estática, añadiendo que lo que hoy se estudia como Termodinámica debería llamarse mejor Termostática, debiendo reservarse el nombre de Termodinámica propiamente dicho al estudio de la evolución dinámica (la Termodinámica de los procesos irreversibles), que estaría en sus comienzos en la actualidad.

Por otra parte, parece una contradicción que la Termodinámica sólo considere sistemas en equilibrio (estado muerto) y que en realidad el interés de las aplicaciones se centre en procesos espacio-temporales. La verdad es que las variables espacio-temporales juegan un papel fundamental en Termodinámica, pues sobre ellas se han de basar las hipótesis de aislamiento, adiabaticidad, rigidez, cuasi-equilibrio, equilibrio congelado o desarrollado, etc. El mundo físico sigue unas leyes independientes del observador, pero las leyes simplificadas (los modelos teóricos) que éste utiliza para la descripción del mundo físico sí dependen de su elección de escalas L_0 y t_0 , que él elige libremente de acuerdo con el objetivo de su análisis y su grado de conocimiento de la estructura, el estado y la evolución del sistema. Es también el observador quien elige de entre las infinitas variables que pueden tener influencia aquéllas que él piensa que son las de mayor importancia en el problema de su interés (p.e., para estudiar la evolución de una masa de aire, unos observadores incluirán el efecto de la humedad, otros se centrarán en el contenido de oxígeno, otros en la conductividad eléctrica, etc).

Pero en el tratamiento de los sistemas como medios continuos surge el problema de la aditividad de la energía. El modelo continuo exige que las variables sean conservativas (para no tener que mirar dentro) y aditivas (para que exista una escala intermedia en la que estén bien definidas las funciones de punto). Pero resulta que la energía no es totalmente aditiva ya que $E(\text{sist1} + \text{sist2}) = E(\text{sist1}) + E(\text{sist2}) + E(\text{interacción superficial de corto alcance entre el sistema 1 y el 2})$. Afortunadamente, como ya se dijo en el Cap. 1, este último término es despreciable, pues la energía de interacción decae como d^{-7} y su influencia se reduce a una delgada capa superficial cuyo volumen es insignificante frente al del sistema. Sin embargo este detalle es de la mayor trascendencia ya que, como enseña la Mecánica cuántica, aunque la energía de un sistema sólo puede tener valores discretos (desde su estado fundamental a la ionización, desintegración, etc.), si hay muchos grados de libertad el espectro de energía es casi continuo, por lo que al despreciar la pequeña energía superficial, perdemos la información exacta del estado cuántico y no podemos considerar que el sistema esté completamente aislado.

El estado de equilibrio

Cuanto más se profundiza en el análisis de los sistemas termodinámicos más detalles se descubren y más complejo aparece ante el observador. Para solventar esta complejidad intrínseca que no tiene límites (aun conociendo la posición y velocidad de todas las moléculas quedarían sin especificar un sin fin de grados de libertad internos) y poder abordar el problema, el observador renuncia a considerar detalles de escala mucho menor que la de su interés, lo cual se establece matemáticamente aceptando una incertidumbre máxima en la descripción del estado de los sistemas infinitesimales de escala menor que la suya. Se puede así resumir el método termodinámico de la manera siguiente: la Naturaleza se presenta en general muy complicada para el observador, excepto en un estado trivial (llamado de equilibrio) que queda determinado por unos pocos parámetros (para los sistemas compresibles por la energía interna U , el volumen V , y las cantidades de sustancia n_i), tal que su distribución (p.e., u_k y n_{i_k} en cada V_k) sea la de máxima incertidumbre. Pero los sistemas (naturales o artificiales) de interés práctico no suelen estar en equilibrio; ¿cómo estudiar entonces un mundo tan complicado con un modelo tan simplificado? La solución es que siempre se podrá dividir el sistema en subsistemas lo suficientemente pequeños como para que éstos puedan considerarse en estado de equilibrio por lo que al observador respecta.

El estado de equilibrio se reconoce en que ciertas variables intensivas del sistema son uniformes (p.e. la p y la T no varían espacialmente, en ausencia de campos externos) y estacionarias (no varían con el tiempo). Sin la ayuda de la Termodinámica no es trivial ver si un sistema está en equilibrio: ¿está en equilibrio el agua con su vapor pese a que el campo de densidades no sea uniforme?, ¿están en equilibrio los componentes del aire atmosférico pese a que su concentración varía con la altura?, ¿puede estar en equilibrio un sistema con gradiente de temperatura compensándose el flujo de calor con un gradiente de concentración, por ejemplo?

Por otra parte, cuando se dice equilibrio se sobreentiende normalmente equilibrio estable. La estabilidad se reconoce en que al aplicar una pequeña perturbación el sistema recupera su estado al cesar ésta. En la Naturaleza son frecuentes los equilibrios metastables, en los cuales se necesitan perturbaciones finitas (un rayo de luz, una chispa, un golpe, un catalizador, un recocido, etc) para que el sistema que parece estable (al menos infinitesimalmente) evolucione hacia un nuevo estado de equilibrio mucho más estable. La mayor parte de los estados metastables se presentan en fase sólida, ya que la gran movilidad de los fluidos hace difícil mantener estos equilibrios mucho tiempo y las restricciones internas se disipan con mayor facilidad (p.e. subenfriamiento de líquidos y vapores).

Un sistema compresible se dice que está en equilibrio cuando su estado queda determinado por los parámetros extensivos U , V y n_i . Consecuentemente, el estado de equilibrio y las propiedades que lo caracterizan no guardan información de la historia de la evolución del sistema (en los equilibrios metastables las propiedades sí dependen de la historia anterior; p.e. la dureza de un acero depende de los tratamientos previos).

Conviene siempre tener presente que desde el punto de vista microscópico el estado de equilibrio no es un estado de reposo sino de equilibrio entre las rapidísimas e incesantes

transiciones entre los diferentes estados cuánticos (muchísimos) compatibles con las ligaduras externas impuestas. Otro hecho importante a recordar es que el estado estacionario no es en general de equilibrio, como se comprobaría al aislar la frontera del exterior y ver que evolucionaría hacia otro estado. Aunque, como se verá, la entropía del sistema permanece constante en ambos casos, la del universo aumenta en el régimen estacionario y no varía en el equilibrio.

Conclusión, cuando en un sistema aislado $dV \rightarrow 0$ y $dt \rightarrow \infty$, el sistema puede considerarse en un estado trivialmente simple (estado de equilibrio) que queda caracterizado porque la función que mide la distribución de la masa, impulso y energía entre los diferentes subsistemas, la entropía, presenta un valor máximo. La aplicabilidad general de la Termodinámica se basa en que siempre se puede dividir cualquier sistema en subsistemas tales que cada uno de ellos se pueda considerar en equilibrio local.

Entropía e información

Se trata de presentar la idea de entropía desde el punto de vista de la teoría de la información, salvando desde un principio paradojas como la de Maxwell¹ y la de Gibbs que resultan imposibles de explicar de otra manera. Aunque el procedimiento que propone la teoría de la información para medir la entropía es conceptualmente simple, salvo para sistemas especiales (gases ideales y otros) el cálculo en sí resultaría impracticable y, una vez deducidas expresiones macroscópicas que relacionan la entropía con otras variables más fácilmente medibles (p.e. flujo de calor y temperatura en un proceso reversible), se usarán estas últimas para su evaluación, como es tradicional².

La asignación de probabilidades sirve de medida del conocimiento que el observador tiene del comportamiento del sistema. Para describir este conocimiento pueden seguirse dos caminos: enumerar las propiedades significativas del sistema (p.e. dado simétrico de seis caras) o adjudicar probabilidades (a priori) de ocurrencia (p.e. probabilidad de una cierta cara igual a 1/6). La probabilidad puede calcularse directamente a partir de las propiedades de simetría o medirse indirectamente comparando con los resultados o sucesos de los experimentos³ (fácilmente medibles). Este último camino sirve de realimentación a nuestro grado de conocimiento del sistema (si las caras del dado no salen aleatoriamente habrá que concluir que está "cargado").

Hay tres tipos de sucesos: los mutuamente exclusivos ($p_a \cap b = 0$, $p_a \cup b = p_a + p_b$), los independientes ($p_a \cap b = p_a \cdot p_b$, $p_a \cup b = p_a + p_b - p_a \cap b$), y los condicionados (regla de Bayes, $p_{a|b} = p_a \cap b / p_b$).

Pero las probabilidades p_i son multiplicativas y se desea una medida aditiva para utilizar en el método de los medios continuos, por lo cual se maneja $-\ln p_i$ que se llama sorpresa o incertidumbre. Una medida del conocimiento que se tiene del sistema es la incertidumbre media de los posibles sucesos o estados, a la cual se llama entropía; es decir:

-
1. Leff, H.S. & Rex, A.F., "Maxwell's demon: entropy, information, computing", Adam Hilger, 1990.
 2. Tribus, M. & McIrvine, M.C., "Energy and information", Scientific American, 1971.
 3. Brillouin, L., "Science and information theory", Academic Press, 1956.

$$S \equiv -k \sum p_i \ln p_i \quad (2.3)$$

siendo k una constante de cambio de unidades que en Informática suele elegirse $k=1/\ln 2$ bit y en Termodinámica $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Cuando del estado de un sistema no se conozcan más que algunos datos y exista incertidumbre sobre otros grados de libertad, la única elección plausible es la de mínimo sesgo: adjudicar la incertidumbre máxima (máxima entropía) al estado del sistema, compatible con los datos disponibles.

Algunos ejemplos no termodinámicos como los del final del capítulo puede ayudar a comprender mejor la generalidad del concepto de entropía. Ni que decir tiene, que aunque en los ejemplos estadísticos se hable de caras de un dado, cartas de una baraja o bolas de una urna, se trata de modelos de validez general. Un breve glosario de la teoría de la información pertinente puede ser el siguiente: el conocimiento sobre el comportamiento de un sistema se puede expresar con la asignación de probabilidades estimadas de sus posibles estados; la estadística es la ciencia que codifica el estado de conocimiento sobre un sistema de muchos grados de libertad, de los cuales sólo se desea retener unos pocos, y la entropía es una medida del grado de conocimiento (la incertidumbre media). La información es el conocimiento que causa un ajuste en la asignación de probabilidades estimadas.

Volvamos al estudio del equilibrio de un sistema termodinámico. Sea un sistema (macroscópico) aislado del exterior, pero sujeto a ciertas restricciones internas (piénsese en tabiques o algo así); el problema central de la Termodinámica es predecir qué estado alcanzará el sistema cuando se liberen las restricciones internas, y se resuelve a continuación para dos casos de gran generalidad.

Como ya se ha dicho, las únicas magnitudes conservativas y aditivas del sistema son: las cantidades de partículas conservativas n_i (o sus masas $m_i = n_i M_i$, siendo M_i la masa molar de la especie i , que si el sistema es químicamente reactante serán átomos y si no moléculas), su cantidad de movimiento $\vec{P} = \sum m_i \vec{v}_i = m \vec{v}_{cm}$ respecto de un sistema de referencia galileano dado, su momento cinético $\vec{L} = \sum \vec{r}_i \times m_i \vec{v}_i = \vec{r}_{cm} \times m \vec{v}_{cm} + \sum (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm}) \times m_i (\vec{v}_i - \vec{v}_{cm})$ respecto a cualquier punto de dicho sistema de referencia, y su energía total E .

Se va a estudiar primero el equilibrio de un sistema genérico monocomponente que se supone aislado del exterior (másica, mecánica y energéticamente) y sin campos de fuerzas externos aplicados, pero que se supone que ya está en reposo (en la segunda parte se demostrará que efectivamente los sistemas tienden al reposo en el equilibrio). El método que se va a seguir en este primer problema es el de la masa de control, es decir, se va a elegir una partición en pequeños subsistemas de masa fija m_k en cuya evolución hacia el equilibrio irán variando su volumen V_k (su densidad) y su energía interna U_k . El estado de equilibrio será aquél que presente una entropía máxima, $S = \sum S_k = \text{máx}$, dentro de las restricciones impuestas, es decir, aquél que verifique:

$$\left. \begin{aligned} S &= \sum S_k(U_k, V_k) = \text{máxima} \\ V &= \sum V_k = \text{cte} \\ U &= \sum U_k = \text{cte} \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

La solución se obtiene por el método de los multiplicadores de Lagrange maximizando libremente la función Φ :

$$\Phi \equiv S + \alpha V + \beta U \tag{2.5}$$

respecto a las variables independientes V_k y U_k , es decir:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{V_k} = 0 &\longrightarrow \frac{\partial S_k}{\partial V_k} + \alpha = 0 \quad \forall k \\ \Phi_{U_k} = 0 &\longrightarrow \frac{\partial S_k}{\partial U_k} + \beta = 0 \quad \forall k \end{aligned} \right\} \tag{2.6}$$

luego se concluye que el estado de equilibrio está caracterizado por tener una distribución uniforme en todo el sistema de las variables $\partial S/\partial V$ y $\partial S/\partial U$, que, como se verá posteriormente, están directamente relacionadas con los conceptos tradicionales de presión y temperatura.

Vamos ahora a considerar un segundo problema para añadir más generalidad: el equilibrio de un sistema multicomponente aislado, con un movimiento relativo cualquiera, en presencia de un campo externo de fuerzas constante. En lugar del método de las masas de control utilizado antes, ahora se va a usar el método de los volúmenes de control, estableciendo una partición rígida (fija), y por tanto con subsistemas comprendidos en un cierto volumen V_k de tamaño pequeño pero todavía macroscópico, y vectores de posición \vec{r}_k y alturas z_k también fijos, según se esquematiza en la Fig. 2.2.

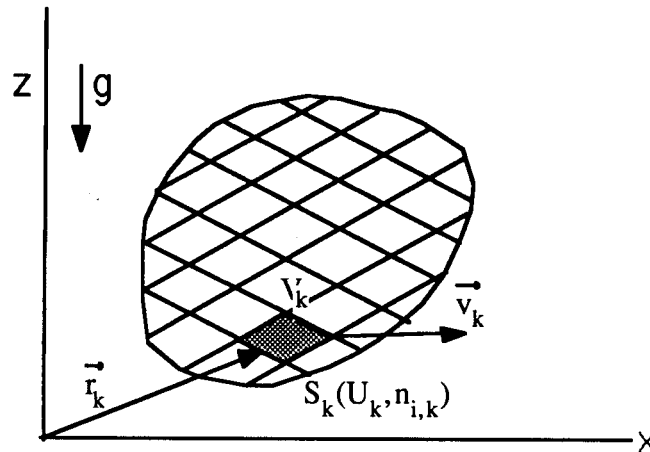


Fig. 2.2. Partición (macroscópica) de un sistema aislado para estudiar cómo se distribuye la energía, la cantidad de movimiento y las especies entre los subsistemas fijos V_k cuando se liberan todas las restricciones y se deja evolucionar hasta el equilibrio.

Lo que no se sabe es cómo se distribuirán $n_{i,k}$, \vec{v}_k y U_k , y sólo sabemos que en el estado de equilibrio termodinámico la entropía total del sistema (que sí depende de esa distribución) será máxima, $S(U_k, n_{i,k})$. Nótese que S no puede depender de \vec{v} porque el número de estados cuánticos tiene invariancia galileana; además, nótese que no se especifica la dependencia de S con V porque en este caso no varía. El problema de determinar la distribución de equilibrio queda pues planteado así:

$$\left. \begin{aligned}
 S &= \sum_k S_k(U_k, n_{ik}) = \text{máxima} \\
 n_i &= \sum_k n_{ik} = \text{cte} \quad \forall i \\
 E &= \sum_k E_k = \sum_k \left[U_k + \frac{1}{2} \sum_i (M_i n_{ik}) v_k^2 + \sum_i (M_i n_{ik}) g z_k \right] = \text{cte} \\
 \vec{P} &= \sum_k \sum_i (M_i n_{ik}) \vec{v}_k = \text{cte} \\
 \vec{L} &= \sum_k \vec{r}_k \times \sum_i (M_i n_{ik}) \vec{v}_k = \text{cte}
 \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Este es un problema de máximo condicionado, cuya solución se obtiene por el método de los multiplicadores de Lagrange, maximizando libremente la combinación:

$$\Phi = S + \sum_i \alpha_i n_i + \beta E + \vec{\gamma} \cdot \vec{P} + \vec{\delta} \cdot \vec{L} \quad (2.8)$$

que es función de las $k \cdot (i+3+1)$ variables independientes U_k , \vec{v}_k y n_{ik} ; es decir, la solución ha de verificar:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi}{\partial U_k} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial S_k}{\partial U_k} + \beta = 0 \quad \forall k \\
 \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{v}_k} = 0 &\Rightarrow \beta \vec{v}_k + \vec{\gamma} + \vec{\delta} \times \vec{r}_k = 0 \quad \forall k \\
 \frac{\partial \Phi}{\partial n_{ik}} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial S_k}{\partial n_{ik}} + \alpha_i + \beta \left(\frac{1}{2} M_i v_k^2 + M_i g z_k \right) + \vec{\gamma} \cdot M_i \vec{v}_k + \vec{\delta} \cdot (\vec{r}_k \times M_i \vec{v}_k) = 0 \quad \forall k
 \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

lo cual, definiendo la temperatura T , la presión p , y los potenciales químicos μ_i (introducidos por Gibbs en 1875) como:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V, n_i} \quad \frac{p}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U, n_i} \quad \frac{\mu_i}{T} \equiv \frac{-\partial S}{\partial n_i} \Big|_{U, V, n_j} \quad (2.10)$$

(es decir, $dS=(1/T)dU-\sum(\mu_i/T)dn_i$ en procesos a $V=\text{cte}$, y $dS=(1/T)dU+(p/T)dV-\sum(\mu_i/T)dn_i$ cuando también puede variar el volumen), da lugar a las conclusiones que se van a analizar a continuación.

Consecuencia del equilibrio termodinámico: temperatura, presión y potenciales químicos

1. $T_k = cte \quad \forall k$, es decir, en el estado de equilibrio termodinámico, la materia está a temperatura uniforme. El hecho de que todos los sistemas que estén en equilibrio compartan un mismo nivel térmico (temperatura) ha sido llamado en las formulaciones fenomenológicas Principio Cero de la Termodinámica (si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, también lo estarán entre sí) y es la base de la termometría.
2. $\vec{v}_k = T\vec{\gamma} + T\vec{\delta} \times \vec{r}_k = \vec{v}_{cm} + \vec{\Omega} \times \vec{r}_k \quad \forall k$, es decir, en el estado de equilibrio termodinámico, la materia (aunque sea deformable) se mueve como un sólido rígido.
3. $\mu_{ik} + M_i g z_k - \frac{1}{2} M_i (\vec{\Omega} \times \vec{r}_k)^2 = cte \quad \forall k$ y $\forall i$, es decir, en el estado de equilibrio termodinámico en presencia de un campo gravitatorio y un campo centrífugo, el potencial químico varía proporcionalmente a la masa molar y si no hay campos es uniforme; posteriormente se verá (Ec. de Gibbs-Duhem) que si T y μ_i son uniformes también lo ha de ser la presión p .

Además, un análisis mecánico más exhaustivo⁴ de estos resultados, demuestra que en el equilibrio el eje de rotación ha de ser paralelo al del momento cinético y que las masas internas se distribuyen de forma que éste sea también eje principal de inercia (para que no aparezcan movimientos de precesión). Y si también se admite que el volumen, que lo habíamos considerado fijo, es deformable, entonces éste adopta una forma tal que el eje de giro sea el mayor de los ejes principales de inercia, lo cual es fácil comprobar ya que si la energía E , la masa m , la velocidad \vec{v}_{cm} y el momento cinético respecto al centro de masas $\vec{L}_{cm} = I\vec{\Omega}$ han de permanecer constantes en la evolución, el hecho de que en el equilibrio $S(U) = S\left(E - \frac{1}{2} m v_{cm}^2 - \frac{1}{2} I \Omega^2 - m g z_{cm}\right)$ haya de ser máximo implica que I ha de ser máximo y z_{cm} mínimo.

Pero volvamos al detalle microscópico y veamos cuál es el efecto de la pérdida de información asociada a esa interacción superficial inmedible (por haber tomado la energía como magnitud aditiva) que es lo que provoca el aumento de la entropía. Sea p_r la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado cuántico r , con energía entre E y $E+dE$. Aun considerando aislado el sistema, la interacción superficial que se escapa a nuestro control (por la imposibilidad del aislamiento perfecto) ocasionará transiciones entre estados próximos (y hay muchos si el número de grados de libertad es grande). Sea w_{rs} la probabilidad de transición por unidad de tiempo desde el estado r al estado s , la cual, al estar ligada a interacciones directas interpartícula, verificará $w_{rs} = w_{sr}$ por reciprocidad. La evolución será $dp_r/dt = \sum p_s w_{sr} - \sum p_r w_{rs}$ y la variación de entropía correspondiente:

$$\frac{dS}{dt} = -k \frac{d}{dt} \sum p_r \ln p_r = -\frac{k}{2} \frac{d}{dt} \left(\sum_r p_r \ln p_r + \sum_s p_s \ln p_s \right) = \frac{k}{2} \sum_r \sum_s w_{sr} (p_r - p_s) \ln \frac{p_r}{p_s} \geq 0 \quad (2.11)$$

Esta explicación de por qué la entropía de un sistema aislado siempre aumenta al evolucionar hacia el equilibrio es debida a Boltzmann y suele llamarse Teorema H de la Física estadística.

4. Diu, B., Guthmann, C., Lederer, D. y Roulet, B., "Macroscopic motion of a totally isolated system in statistical equilibrium", Am. J. Phys. 58 (10), 1990.

En el equilibrio será $p_r=p_s=1/\Omega$ (siendo Ω el número total de estados cuánticos o microestados accesibles) y la entropía $S=-k\sum p_i \ln p_i = \ln \Omega$, lo que indica que el estado de equilibrio es aquél en el que existen más estados cuánticos accesibles. A esta distribución de probabilidad de estados cuánticos se le llama distribución microcanónica en Mecánica estadística.

Volviendo a la descripción macroscópica, al haber definido la temperatura como $T \equiv 1/(dS/dU)_{V,n_i}$, la presión $p \equiv T(dS/dV)_{U,n_i}$ y el potencial químico de la especie i como $\mu_i \equiv -T(dS/dn_i)_{U,V,n_j}$, puede comprobarse que se recupera el sentido tradicional de estas magnitudes y se obtiene una formulación rigurosa y muy sencilla de la Termodinámica. En efecto, las variaciones de S en el equilibrio verifican:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (2.12)$$

a veces llamada ecuación fundamental de la Termodinámica, aunque más comúnmente escrita en variables energéticas (posteriormente se hará un comentario sobre esta inversión):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.13)$$

aunque en realidad la ecuación fundamental del equilibrio termodinámico que para un sistema aislado es $S(U,V,n_i) = \text{máx}$, que implica $dS|_{U,V,n_i} = 0$ y $d^2S|_{U,V,n_i} < 0$. Como se ve, las variables T , p y μ_i son parámetros estadísticos de la distribución de equilibrio y pueden interpretarse como fuerzas de escape. Así, T es la fuerza de escape del calor (mayor T implica mayor fuerza, vence, y el calor pasa de más T a menos T). La fuerza de escape del trabajo de compresión es p (mayor p implica mayor fuerza de escape). La fuerza de escape de cantidad de sustancia es μ_i (mayor μ_i implica mayor fuerza de escape, mayor fugacidad). Al eliminar una partición interna, el sistema evolucionará distribuyendo su U , V y n_i de manera a conseguir máxima entropía $S_1(U_1, V_1, n_{i1}) + S_2(U_2, V_2, n_{i2})$. Para un proceso infinitesimal $dS = (1/T_1)dU_1 + (p_1/T_1)dV_1 - \sum(\mu_{i1}/T_1)dn_{i1} + (1/T_2)dU_2 + (p_2/T_2)dV_2 - \sum(\mu_{i2}/T_2)dn_{i2} = (1/T_1 - 1/T_2)dU_1 + (p_1/T_1 - p_2/T_2)dV_1 - \sum(\mu_{i1}/T_1 - \mu_{i2}/T_2)dn_{i1} > 0$ siempre, lo que indica que, *ceteris paribus*, el calor pasa de los cuerpos calientes a los fríos, que el trabajo lo hacen los sistemas de mayor presión sobre los de menor presión, y que las sustancias se difunden desde las partes con mayor potencial químico (mayor concentración) a las de menor (posteriormente se verá la relación entre potencial químico y concentración).

La Ec. (2.12) suministra un método práctico de cálculo de las variaciones de entropía (sólo entre dos estados de equilibrio; si no, habría que recurrir a la expresión general (2.3)). El procedimiento consiste en sustituir en (2.12) dU y dV (suponemos que n_i no varía) en función de T y p de acuerdo con el modelo de sustancia que se considere (ver más adelante para el caso de sustancias caloríficamente perfectas) e idear un camino cualquiera de integración, puesto que al ser la entropía función de estado el resultado será independiente del camino.

Nótese que la función $S=S(U,V,n_i)$ es una relación puntual en el estado de equilibrio entre magnitudes termodinámicas de estado, y puede visualizarse como una superficie (bidimensional si n_i no varía) que representa todas las propiedades materiales constitutivas del equilibrio del medio que compone el sistema. Por tanto, la expresión de su plano tangente $dS=(1/T)dU+(p/T)dV-\sum(\mu_i/T)dn_i$ no tiene relación alguna con los procesos que realmente pueda sufrir el sistema, aunque puede pensarse que ello representa procesos infinitesimales entre estados de equilibrio próximos (obtenidos reversible o irreversiblemente).

Nota sobre las dimensiones de S y T

Como se ha visto, lo más sencillo hubiera sido tomar la entropía como variable adimensional, pero ello nos hubiese conducido a usar la temperatura con unidades de energía y los valores normales (en unidades del SI) serían inmanejables (10^{-20} J para temperaturas usuales) por lo que se prefiere introducir una nueva unidad, el kelvin, estando relacionadas ambas por el factor $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K llamado constante de Boltzmann. A veces en Física estadística se usa como unidad de temperatura el eV= $1,58 \cdot 10^{-18}$ J = 11606 K.

Nota sobre el paso de S a U

La entropía ha de ser una función monótona de la energía interna porque, a más energía, más estados cuánticos accesibles, es decir, la temperatura sólo puede ser positiva en el estado de equilibrio y entonces es válida la inversión que conduce de la ecuación (2.12) a la ecuación (2.13). En realidad, se puede demostrar que $dS/dU > 0$ a partir de la condición de estabilidad del equilibrio; en efecto, piénsese en un sistema aislado de volumen dado pero deformable cuyas paredes pueden moverse y por tanto variar la energía cinética total $E_c = \sum \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} M \vec{V}_{cm}^2 + \sum \frac{1}{2} m_i (\vec{v}_i - \vec{V}_{cm})^2$. En una evolución natural hacia el equilibrio $dS > 0$ y $dE/dS = dU/dS + dE_c/dS = 0$ por ser aislado, pero como por ser estable ha de ser $dE_c < 0$ para que no se acelere él sólo, se deduce que $dS/dU > 0$. Sin embargo, se pueden considerar subsistemas para los cuales no sea verdad lo anterior. En general están caracterizados por tener un número finito de estados accesibles (p.e. espines atómicos), lo que hace que la función entropía presente un máximo para energías intermedias y disminuya para energías mayores, lo que da lugar a la aparición de temperaturas negativas más 'calientes' que las positivas (Ramsey 1951).

Nota sobre enunciados del Segundo Principio

La experiencia enseña que, aunque la energía se conserva (Primer Principio), las evoluciones de los sistemas aislados están marcadas con la flecha del tiempo (las películas hacia atrás hacen reír porque van contra la experiencia). Las explicaciones más verosímiles del porqué esto es así a nivel global lo ligan a la expansión del Universo. Este es el llamado Segundo Principio de la Termodinámica, del cual se han hecho varias formulaciones todas ellas equivalentes.

(1857) Clausius (en la ETH de Zurich) lo enunció diciendo que no puede fluir continuamente calor de un foco frío a otro caliente sin recibir energía del exterior (que puede ser trabajo o calor a otra temperatura). Por tanto, llamando entropía (1865) a $\Delta S = \int_{rev} dQ/T$ entre dos estados de equilibrio de un sistema, para una evolución cíclica se verificará $\int dQ/T \leq 0$ (desigualdad de Clausius).

(1870) Kelvin-Planck (1897): no se puede transformar calor en trabajo cíclicamente a partir de un sólo depósito térmico, y con la misma definición de S de Clausius se llega a la misma desigualdad.

(1877) Boltzmann: el estado macroscópico de un sistema aislado es tanto más probable cuanto mayor número de microestados Ω comprenda, y llamando entropía de un estado a $S = k \ln \Omega$, el sistema tiende a evolucionar hacia el macroestado con Ω máxima.

(1912) Carathéodory: no todos los posibles estados de equilibrio en el entorno de uno dado son alcanzables a través de procesos adiabáticos.

(1923) Lewis-Randall: si llamamos irreversibilidad (entropía) a $\Delta S = \Delta U/T$ para un sistema patrón (pesa y calorímetro de hielo), la irreversibilidad global de todo proceso natural es positiva. La irreversibilidad de un proceso natural (no patrón) se define como el ΔS mínimo necesario para devolver el sistema a sus condiciones iniciales (ej: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ y luego pesa, dinamo y electrólisis).

(1948) Shannon-Jaynes-Tribus: La incertidumbre sobre el estado de un sistema aislado con ruido tiende a un valor máximo con el tiempo. Es decir, $S \rightarrow S_{\max}$ compatible con las ligaduras existentes, siendo $S = -k \sum p_i \ln p_i$, k una constante conocida y p_i la probabilidad de los diferentes estados i (cuánticos) accesibles bajo esas condiciones (las cuales pueden ser muy difíciles de calcular, pero ese es otro problema).

(1960) Callen: existe una función homogénea de primer grado de las variables conservativas y aditivas de un sistema, $S = S(U, V, n_i)$, que es máxima en el estado de equilibrio al que tienden naturalmente los sistemas al liberar sus restricciones.

(1965) Hatsopoulos-Keenan: la capacidad de realización de trabajo útil de una sustancia aislada decrece, o permanece constante, con el tiempo.

(1980) Woods: en la evolución adiabática entre dos estados con el mismo volumen y la misma energía mecánica el sistema sólo puede recibir trabajo, no dar.

Paradojas

Maxwell (1871): si un sistema gaseoso en equilibrio se separa en dos partes por una pared impermeable, rígida y adiabática y en ella se hace un agujero, el sistema seguiría en equilibrio; pero si un diablillo inteligente fuese capaz de dejar pasar por el agujero en un sentido las moléculas más rápidas y en el contrario las más lentas, aparecería espontáneamente una diferencia de temperatura, en contra del segundo principio. La explicación es que el sistema gaseoso no estaría aislado: el diablillo introduciría en él información.

Gibbs: al mezclar dos gases perfectos a presión y temperatura constantes se genera una cantidad de entropía que sólo depende de las proporciones y no de las sustancias. ¿Será pues lo mismo mezclar oxígeno y nitrógeno que dos masas de oxígeno de diferentes isótopos, o que dos masas de oxígeno de la misma composición isotópica? (en este último caso la entropía variaría sin variar el estado del sistema). La explicación es que realmente la entropía depende de la información disponible.

Loschmidt: Si las leyes de Newton son simétricas respecto al tiempo a escala atómica, ¿cómo es que cuando el número de partículas crece, $n \rightarrow \infty$, aparece la flecha del tiempo? La explicación es que si soltamos un gran número de partículas en un rincón de una habitación y miramos al cabo de mucho tiempo sí es posible que el sistema pudiera recuperar su estado inicial, pero la probabilidad es de $\approx 10^{-N}$ ($0,5^{-N}$ para N bolas, mitad blancas mitad negras, en una caja con dos mitades).

Zermelo: Un teorema debido a Poincaré dice que dadas unas condiciones iniciales el sistema en su evolución vuelve a pasar tan cerca como se quiera en el espacio fásico. ¿Por qué no se observa experimentalmente este comportamiento? Explicación: es tan poco probable, que habrían de ensayarse 10^N sistemas para que se observara en uno, o lo que es lo mismo, habría que esperar un tiempo $\approx 10^N$ con un sistema.

Nota sobre la mensurabilidad de S y T

Posteriormente se verá que se pueden relacionar S y T con magnitudes directamente medibles, como una variable termométrica θ (p.e. la resistividad de un metal), el volumen específico v , la presión mecánica p y el coeficiente empírico de dilatación térmica α ; p.e.:

$$\frac{d \ln T}{d\theta} = \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial \theta} \right|_v}{p + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_\theta} \quad s_2 - s_1 = - \int_{T_1 p_1}^{T_2 p_2} \alpha v \left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_s + 1 \right) dp \quad (2.14)$$

lo que permite determinar T y s a partir exclusivamente de medidas macroscópicas (al menos formalmente, pues en la práctica el cálculo de las derivadas parciales o la necesidad de procesos reversibles, introduciría severas pérdidas de precisión).

Entropía de sustancias caloríficamente perfectas

Ya se definieron en el Cap. 1 las sustancias caloríficamente perfectas como aquellas en las que la energía interna varía linealmente con la temperatura, Ec. (1.11). Se trata ahora de obtener expresiones explícitas de la variación de entropía para dichas sustancias simples (sin cambio de composición) en los dos casos límite: sustancias incompresibles ($\rho=\rho_0$) y gases ideales ($\rho=p/(RT)$).

Si se sustituye en (2.12) para una sustancia simple incompresible $dU=mc dT$, $dV=0$ y $dn_i=0$, se obtiene simplemente:

$$dS = \frac{mc dT}{T} \quad \Rightarrow \quad S - S_0 = mc \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.15)$$

Análogamente, si se sustituye en (2.12) para un gas ideal $dU=mc_v dT$, $p=mRT/V$ y $dn_i=0$, se obtiene:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{mc_v dT}{T} + \frac{mRT}{V} \frac{dV}{T} \quad \Rightarrow \quad S - S_0 = mc_v \ln \frac{T}{T_0} + mR \ln \frac{V}{V_0} \\ &= mc_p \ln \frac{T}{T_0} - mR \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.16) \\ &= mc_v \ln \frac{V}{V_0} + mc_p \ln \frac{p}{p_0} \end{aligned}$$

donde las dos últimas expresiones se deducen de la primera por sustitución de $V=mRT/p$ y de $T=pV/(mR)$, respectivamente, y se ha puesto c_p en lugar de c_v+R (que es a lo que se llega) previendo, como se demostrará en el Cap. 4, que para los gases ideales (sean caloríficamente perfectos o no) se verifica la llamada relación de Mayer: $c_p - c_v = R$.

Generación de entropía

Ya se ha visto que en el equilibrio no puede haber gradientes de concentración (en general, de potencial químico), ni de velocidad ni de temperatura, y que si el sistema no está en equilibrio su entropía aumentará, luego los mecanismos de generación de entropía son debidos a dichos gradientes (fuerzas) y a los flujos a que dan lugar. Aunque se profundizará en ello en el Cap. 10, conviene resumir aquí estos mecanismos:

1. *Ceteris paribus*, si existe un gradiente de concentración de especies (en general, si hay gradiente de $\mu_{ik} + M_i g z_k - \frac{1}{2} M_i (\vec{\Omega} \times \vec{r}_k)^2$), aparecerá un flujo de difusión de especies en contra del gradiente.
2. *Ceteris paribus*, si en un sistema existe un gradiente de velocidad distinto al de un sólido rígido, aparecerá un flujo de difusión de cantidad de movimiento (friccional o viscoso) en contra del gradiente.
3. *Ceteris paribus*, si existe un gradiente de temperatura, aparecerá un flujo de difusión de energía interna (transmisión de calor) en contra del gradiente.

Lo de *ceteris paribus* significa que, en principio, eso es así, aunque si se alteran otros condicionantes puede no serlo; p.e. puede haber un gradiente de concentración y no dar lugar a flujo de especies si existe a la vez un gradiente térmico (efecto Soret), y análogamente puede haber un gradiente de temperatura y no haber flujo de calor si está compensado por un gradiente de concentraciones (efecto Dufour).

Se concluye entonces que la única manera de no generar entropía es que no haya gradientes, pero ello implica que no hay evolución. Y sin embargo, es tan importante estudiar el comportamiento límite de las evoluciones que apenas generan entropía, que conviene introducir en la Termodinámica unos procesos cuasiestáticos que evolucionan sin gradientes espaciales ni temporales, lo cual implica que ha de tender a infinito el tiempo característico del observador (y no siempre esto es deseable ni siquiera para un modelo comparativo, como se detalla en el último epígrafe del Cap. 3). Nótese que otros autores distinguen entre procesos cuasiestáticos reversibles y no reversibles (de este último tipo sería p.e. el movimiento lento con fricción o viscosidad), pero aquí cuasiestático sólo se usa en la primera acepción.

Volviendo a los procesos reales (con generación de entropía), si en la ecuación general $TdS=dU+pdV-\sum\mu_i dn_i$ se sustituye $dU=dQ+dE_{mdf}-pdV$ dada por (1.17), se obtiene:

$$dS = \frac{dQ + dE_{mdf} - \sum \mu_i dn_i}{T} \xrightarrow{\text{si } dE_{mdf}=0 \text{ y } dn_i=0} dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.17)$$

Esta última expresión suministra otro método práctico de cálculo de variaciones de entropías entre estados de equilibrio, además del propuesto como corolario de la Ec. (2.12). El procedimiento aquí consiste en medir el calor que se le debería suministrar al sistema para que evolucionara sin degradación de energía desde un estado al otro. Dicha sucesión de estados cuasiestáticos se llama también evolución reversible.

La Ec. (2.17) enseña que la entropía de un sistema cerrado aumenta por adición de calor (o disminuye, según el signo) y siempre aumenta por la fricción interna. También se verá en el Cap. 9 que las reacciones químicas siempre aumentan la entropía del sistema pues en ellas es siempre $\sum\mu_i dn_i < 0$.

Si se considera un sistema cerrado, el único flujo de entropía a través de la frontera es el debido a la transmisión de calor, por lo que la entropía generada en el interior S_{gen} , a veces también llamada producción de entropía, se puede definir como:

$$S_{gen} \equiv \Delta S - \int \frac{dQ}{T} \Big|_{frontera} = \Delta S + \int \frac{\vec{q} \cdot \vec{n} dA}{T} \Big|_{frontera} \geq 0 \quad (2.18)$$

siendo ΔS el incremento de entropía del sistema y \vec{n} el vector unitario en la dirección normal exterior. Para el conjunto de subsistemas que forman el universo termodinámico (sistema aislado) los flujos en las fronteras se contrarrestan y se deduce que:

$$S_{gen,universo} = \sum S_{gen,sistemas} = \sum \Delta S_{sistemas} = \Delta S_{universo} \quad (2.19)$$

Nótese que, al igual que al hablar de la fricción (Cap. 1), si en la frontera elegida aparece un salto de T , habrá que considerar un sistema adicional interfacial donde localizar la generación de entropía que se deriva de la diferencia de flujos a uno y otro lado.

Variables extensivas, intensivas, de estado y de camino

Las variables o magnitudes termodinámicas pueden estar asociadas a un estado (de equilibrio o no) o al proceso que tiene lugar entre dos estados.

La energía, la entropía, el volumen y las cantidades de sustancia están asociadas a un estado (sea o no de equilibrio) y se llaman funciones de estado. Si el estado de un sistema aislado no es de equilibrio y se deja evolucionar, la entropía aumentará y las demás no, pero el estado también habrá cambiado. En cualquier caso, estas variables se dice que son extensivas porque dependen de la extensión que se considere del sistema, y si se consideran n réplicas de un sistema, el valor de estas variables para el sistema conjunto es n veces mayor que el del sistema original.

Hay muchas variables extensivas que sólo están bien definidas en estados de equilibrio, como la entalpía y otras funciones que se introducen en el Cap. 4.

Cualquier función homogénea de primer grado de variables extensivas será también extensiva, y cualquier función homogénea de grado cero como U/V o $\partial U/\partial V_S$ será una variable intensiva, llamándose así a las que tendrían el mismo valor para un sistema que para un conjunto de n réplicas del mismo. Entre las variables intensivas del primer tipo (cociente entre variables extensivas) están la densidad $\rho \equiv m/V$ y todas las variables extensivas por unidad de masa ($s \equiv S/m$, $u \equiv U/m$, $v \equiv V/m$, etc.) que también se llaman magnitudes específicas. Entre las variables intensivas del segundo tipo (derivadas de variables extensivas) están la temperatura, la presión, los potenciales químicos y las propiedades molares parciales que se introducirán en el Cap. 7. La diferencia esencial entre ambos tipos de variables intensivas es que las primeras tienen sentido incluso para estados de no equilibrio (p.e. no hay diferencia conceptual entre el volumen específico de una mezcla de agua y vapor en equilibrio o fuera de él), mientras que las variables intensivas del segundo tipo sólo están definidas para el estado de equilibrio (ya que si el estado no fuese el de equilibrio, no estaría unívocamente definida la $\partial S/\partial U$, por ejemplo).

Por otra parte, el trabajo, el calor, la energía mecánica degradada por fricción, la producción de entropía, y otras variables que se introducirán posteriormente, como el trabajo útil o la irreversibilidad (Cap. 3), son funciones de proceso o de evolución, como se desprende de su propia definición como integrales de camino, y carecen de sentido al referirlas a un único estado del sistema.

Relación entre las variables de estado: ecuaciones de Euler, Gibbs y Gibbs-Duhem

La ecuación energética fundamental en forma diferencial $dU=TdS-pdV+\sum\mu_i dn_i$ se llama también ecuación de Gibbs, y es una ecuación homogénea de primer grado, es decir, $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i)=\lambda U(S, V, n_i)$, de lo cual se deduce que su integración dará $U=TS-pV+\sum\mu_i n_i$, que se denomina ecuación de Euler (por el teorema de Euler de las funciones homogéneas).

Nótese que en realidad la ecuación de Euler debería escribirse como $U-U_0=TS-pV+\sum\mu_i n_i$, ya que si no, se podría concluir que la U puede calcularse en términos absolutos (como T , S , p , V , μ_i y n_i) en contra de su definición (1.13-14).

Restando de la diferencial total de la ecuación de Euler la ecuación de Gibbs se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.20)$$

que establece una importante relación entre los parámetros intensivos que definen el estado de equilibrio. De aquí se deduce que, para un sistema en equilibrio en ausencia de campos externos ($\mu_i=cte$), la presión es también uniforme. Si se trata de un sistema isotermo en el campo de fuerzas gravitatorio, $\mu_i+M_i g z=cte$, y por tanto $0=-Vdp-\sum n_i M_i g dz$, que para un sistema monocomponente se reduce a $dp/dz=-\rho g$ (ecuación de la presión hidrostática). El hecho de que para un sistema simple el potencial químico sea función de T y p ($d\mu=sdT-vdp$) es la causa de que ésta resulte una variable mucho menos intuitiva que la T o la p .

Nótese que si la composición no varía la ecuación de Gibbs se reduce a $dU=TdS-pdV$, pero la de Euler y la de Gibbs-Duhem no pueden reducirse a $U=TS-pV$ y a $0=SdT-Vdp$; porque esta última implicaría que las variaciones de p y T no pueden desligarse, lo cual sólo es verdad para sistemas bifásicos.

Aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem: ecuación de Clapeyron

Veamos cómo varía la presión con la temperatura en el equilibrio bifásico de una sustancia pura. Pensemos en el equilibrio líquido-vapor, pero da igual. Por estar en equilibrio, $T_l=T_v$, $p_l=p_v$ y $\mu_l=\mu_v$, y, considerando dos estados próximos, $dT_l=dT_v$, $dp_l=dp_v$ y $d\mu_l=d\mu_v$, así que al restar $d\mu_l=-s_l dT+v_l dp$ de $d\mu_v=-s_v dT+v_v dp$ se obtiene $0=-(s_l-s_v)dT+(v_l-v_v)dp$, es decir:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{sat} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} \quad (2.21)$$

que fue deducida por primera vez por Clapeyron (discípulo de Carnot en la Ecole Polytechnique de Paris) en 1834, siguiendo este otro camino: $du=Ts-pdv$, $d(u-Ts)=-sdT-pdv$, $\partial s/\partial v|_T=\partial p/\partial T|_v$, (por la igualdad de derivadas cruzadas) lo que, aplicado al cambio de fase da $\partial s/\partial v|_T=(s_l-s_v)/(v_l-v_v)$ por ser a $T=cte$ y $\partial p/\partial T|_v=dp/dT|_{sat} \forall v$ entre v_l y v_v , como se quería demostrar.

RECAPITULACION

1. Se ha analizado la influencia de las escalas de espacio y tiempo en la Termodinámica, lo que da lugar al estado de equilibrio termodinámico cuando el tiempo de relajación es inferior al de observación. Las ideas de estado de equilibrio, adiabaticidad, aislamiento, etc., sólo tienen sentido con respecto a estas escalas.
2. El concepto de entropía se considera básico: la incertidumbre media en la descripción de las probabilidades *a priori* de los posibles estados de un sistema, traído de la teoría de la Información. Una vez familiarizados con esa idea, y sin entrar en cálculos estadísticos, se hace aplicación para el estudio del estado de equilibrio de un sistema aislado, analizando la distribución de masa y energía entre sus partes para que la entropía sea máxima.
3. Las consecuencias del equilibrio son:
 - la temperatura de las partes de un sistema en equilibrio ha de ser uniforme.
 - no puede haber velocidades relativas entre sus partes
 - los potenciales químicos de las especies conservativas han de ser iguales en todas sus partes (si no hay campos externos de fuerzas)
 - la presión de las partes de un sistema en equilibrio ha de ser uniforme (si no hay campos externos de fuerzas).
4. Se demuestra entonces que la variación de entropía entre dos estados de equilibrio de un sistema se puede calcular como $\Delta S = \int dQ/T_{rev}$, es decir, a lo largo de una evolución ideal en la que no haya generación de entropía. En particular, se deducen expresiones integradas explícitas para la variación de entropía de sustancias caloríficamente perfectas.
5. Se define la generación de entropía en un sistema, S_{gen} , como el exceso de la variación de entropía del sistema una vez descontada la que fluye por la frontera, y se demuestra que es siempre positiva: $S_{gen} \equiv \Delta S - \int_{frontera} dQ/T \geq 0$.

PROBLEMAS

- 2.1. Si no se sabe de un dado más que que tiene seis caras, ¿cuál es la probabilidad de que al mirarlo veamos una cierta cara arriba?
 Sol: $S = -\sum p_i \ln p_i = \text{máxima}$ con $\sum p_i = 1$, luego basta maximizar $-\sum p_i \ln p_i + \lambda \sum p_i$, $\forall p_i$, lo que implica $-\ln p_i - 1 + \lambda = 0$, es decir $p_i = cte = 1/6$.
- 2.2. Si se sabe que el valor de un total de 100 monedas mezcladas, de 1, 5 y 25 ptas es de 500 ptas, ¿cuál es la distribución más probable?.
 Sol: $S = -\sum p_i \ln p_i = \text{máxima}$, $\sum p_i = 1$ y $\sum p_i V_i = \langle V \rangle = 500/100$, luego basta maximizar $-\sum p_i \ln p_i + \lambda \sum p_i + \mu (\sum p_i V_i - \langle V \rangle)$, $\forall p_i$, lo que implica $-\ln p_i - 1 + \lambda + \mu V_i = 0$, de donde se obtiene $p_1 = 0,5$; $p_2 = 0,4$ y $p_3 = 0,1$.
- 2.3. ¿Cuál es la distribución más probable de la renta de una población?
 Sol.: Sea $p ds$ el porcentaje de la población con sueldo comprendido entre s y $s+ds$. Lo que se busca es $p(s)$, y se sabe que $\int p ds = 1$ (la suma de porcentajes es el total) y $\int p ds \cdot s = s_0$

(la suma de los sueldos es el PNB y por tanto s_0 es la renta per cápita o sueldo medio). Además, en ausencia de más información, $S = -\int p ds \cdot \ln p = \max$, es decir, hay que maximizar $\int (-p \ln p + \lambda p + \mu p s) ds$, lo que implica $-\ln p - 1 + \lambda + \mu s = 0$, cuya solución es $p(s) = \exp(-1 + \lambda + \mu s) = s_0 \exp(s/s_0)$. Gráficamente,

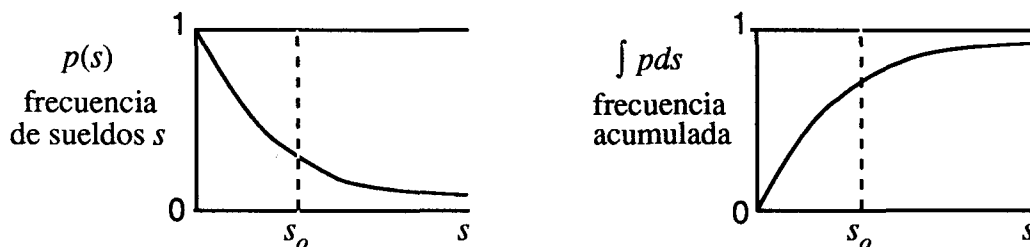


Fig. P-2.1. Distribución de máxima entropía de la renta en una población de renta media s_0 .

2.4. ¿Cuál es la distribución más probable de los módulos de las velocidades moleculares en un gas ideal?

Sol.: Sea $p(v)$ la probabilidad de que una partícula tenga un módulo de velocidad comprendido entre v y $v+dv$, y sea $n(v) = p(v) \cdot 4\pi v^2 dv$ el número de ellas en las mismas condiciones; se trata de encontrar $n(v)$ tal que $S = \int -p \ln p \cdot 4\pi v^2 dv = \max$, sujeto a las condiciones de normalización $\int p \cdot 4\pi v^2 dv = 1$ y de conservación de la energía $\int p(1/2)mv^2 \cdot 4\pi v^2 dv = (3/2)kT$, y el resultado es:

$$n(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

2.5. Estimar los tiempos de relajación mecánico, térmico y químico cuando se pone en comunicación un depósito de 25 litros de gas propano a 500 kPa con la atmósfera.

Sol.: Si la comunicación es eficaz, $t_{mec} \approx L/c \approx 0,3/300 = 10^{-3}$ s, siendo L una longitud característica y c la velocidad del sonido; $t_{térm} \approx L^2/a \approx 0,3^2/10^{-6} = 10^5$ s, siendo a la difusividad térmica; $t_{quí} \approx L^2/D_i \approx 0,3^2/10^{-6} = 10^5$ s, siendo D_i la difusividad entre el propano y el aire. Si la comunicación no es muy eficaz, entonces los tiempos de relajación vendrán condicionados por las características de la pared y el grado de comunicación (tamaño del orificio).

2.6. Considérese la transmisión de calor en régimen estacionario en una varilla de paredes aisladas y cuyos extremos están en contacto con sendas fuentes térmicas a T_1 y $T_2 < T_1$. Se pide:

- Demostrar a partir de que $\Delta S_{univ} \geq 0$ que el calor ha de fluir de T_1 a T_2 .
- Variación de entropía de la varilla y de las fuentes.
- Generación de entropía en la varilla y en las fuentes.

Sol.: a) $dS_{univ} = dS_1 + dS_{varilla} + dS_2 = dQ_1/T_1 + dQ_2/T_2 \geq 0$, y además $dQ_1 + dQ_2 = 0$ y $T_2 < T_1$, luego $dQ_2 \geq 0$; b) $dS_{varilla} = 0$, $dS_1 = dQ_1/T_1 < 0$, $dS_2 = dQ_2/T_2 > 0$; c) $S_{gen,1} = 0$, $S_{gen,varilla} = -dQ_1/T_1 + dQ_2/T_2 > 0$, $S_{gen,2} = 0$.

2.7. Deducir la ecuación de Gibbs-Duhem a partir de la ecuación entrópica fundamental, y la ecuación de Clapeyron del equilibrio bifásico de una sustancia pura a partir de la primera.

Sol.: a) Se parte de $dS=(1/T)dU+(p/T)dV-\sum(\mu_i/T)dn_i$ y por el teorema de Euler, $TS=U+pV-\sum\mu_i n_i$, y restando de ésta la primera multiplicada por T se obtiene finalmente $SdT=0+Vdp-\sum n_i d\mu_i$; b) En el equilibrio líquido-vapor, $T_l=T_v$, $p_l=p_v$ y $\mu_l=\mu_v$, y, considerando dos estados próximos, $dT_l=dT_v$, $dp_l=dp_v$ y $d\mu_l=d\mu_v$, así que al restar $d\mu_l=-s_l dT+v_l dp$ de $d\mu_v=-s_v dT+v_v dp$ se obtiene $0=-(s_l-s_v)dT+(v_l-v_v)dp$, que da la ecuación de Clapeyron.

2.8. Determinar la máxima temperatura alcanzable T en un universo compuesto de:

- a) Tres sólidos perfectos, de la misma capacidad térmica, inicialmente a T_1 , T_2 y T_3 , respectivamente ($T_1 < T_2 < T_3$).
- b) Dos sólidos perfectos $m_1 c_1$ y $m_2 c_2$ inicialmente a T_1 y T_2 y una atmósfera infinita a T_o .

Sol.: a) $\Delta S = 0 \rightarrow \ln(T/T_1)+\ln(T_o/T_2)+\ln(T_o/T_3)=0$ y $\Delta E = 0 \rightarrow T+T_o+T_o=T_1+T_2+T_3$, siendo T la buscada y T_o la temperatura a la que quedarían las otras dos (p.e., si $T_1 = 1$ K, $T_2 = 2$ K y $T_3 = 3$ K, $T = 3,3$ K y $T_o = 1,35$ K); b) T será la mayor de las soluciones de:

$$\Delta S_{univ} = m_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_o}{T_2} + \frac{m_1 c_1 (T - T_1) + m_2 c_2 (T_o - T_2)}{T_o} = 0$$

$$\Delta S_{univ} = m_1 c_1 \ln \frac{T_o}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T}{T_2} + \frac{m_1 c_1 (T_o - T_1) + m_2 c_2 (T - T_2)}{T_o} = 0$$