

La entropía como creadora de orden

José A. Cuesta

In spite of the identification between entropy and disorder, there are many phase transitions in which an ordered phase emerges and at the same time entropy increases. In this article it will be shown that this paradox gets resolved by making a literal interpretation of the famous Boltzmann's equation $S = k \log W$. Two examples: freezing of a fluid and demixing of a binary mixture, will illustrate this phenomenon. From them the concept of entropic force or interaction, very useful in polymer or colloid science, will emerge.

1. Introducción

Ningún físico que se precie de serlo puede visitar Viena sin darse un paseo por el parque Zentralfriedhof para ver la tumba de Boltzmann (figura 1). En ella, sobre una gran lápida de mármol blanco con los nombres de Ludwig Boltzmann y de los familiares enterrados con él, sobre el busto de Boltzmann, se puede leer la inscripción, a modo de epitafio,

$$S = k \log W. \quad (1)$$

Creo no exagerar si afirmo que esta sencilla ecuación es la mayor aportación de Boltzmann y una de las ecuaciones más importantes de la Física. El significado de las tres letras que aparecen (aparte la notación para el logaritmo) es el siguiente: S es la entropía de un sistema, W el número de microestados posibles de sus partículas elementales y k una constante de proporcionalidad que hoy día recibe el nombre de *constante de Boltzmann*, y cuyo valor es $k = 1,3805 \times 10^{-23}$ J/K (si el logaritmo se toma en la base natural). En esta breve ecuación se encierra la conexión entre el micromundo y el macromundo, y por ella se reconoce a Boltzmann como el padre de la rama de la Física conocida como Mecánica Estadística.



Figura 1. Tumba de Boltzmann en el Zentralfriedhof de Viena. Sobre su busto se puede leer la famosa ecuación $S = k \log W$.

Como todas las ecuaciones sencillas de gran trascendencia en la Física (como la famosa $E = mc^2$), hay un antes y un

después de su formulación: sus consecuencias son de un calado tan profundo que han cambiado la forma de entender el mundo y, en particular, de hacer Física, a partir de ellas. De hecho, en este caso al menos, la sutileza de la ecuación es tal que hoy, cien años después de la muerte de su creador, se siguen investigando sus nada triviales consecuencias.

Una de las más importantes (aunque no trataré de ella aquí) es la explicación de la irreversibilidad del mundo macroscópico. Si las leyes de la Mecánica son reversibles, ¿cómo es posible que haya una dirección temporal definida en el mundo que nos rodea, en la cual observamos que un vaso que cae se rompe pero jamás observamos que los añicos se recompongan reconstruyendo el vaso original? Si el lector está interesado en este fascinante problema y en cómo la ecuación (1) permite dar una explicación satisfactoria, le recomiendo que lea el interesante artículo de Joel Lebowitz, una autoridad mundial en la materia, que apareció traducido en esta misma revista [1].

En este artículo vamos a tratar de otra consecuencia inesperada de la famosa ecuación. Es muy posible que el lector tenga asociada la entropía al desorden. Es ésta una idea heurística muy común que se deriva precisamente de esta misma ecuación: a mayor desorden mayor cantidad de microestados, es decir, mayor entropía. Los sistemas evolucionan siempre hasta alcanzar su estado de máxima entropía. Entonces, ¿qué significa el título de este artículo? ¿Cómo puede la entropía crear orden, si a mayor entropía mayor desorden? Espero que al final de este artículo el lector haya recibido el mensaje que quiero transmitir: la ecuación (1) es más sutil que cualquier interpretación heurística que pueda hacerse de ella, y veremos que, de acuerdo con esta ecuación, pueden simultáneamente en un sistema aumentar la entropía y crearse estructuras ordenadas.

Antes de pasar a ver algunos ejemplos que ilustran este fenómeno, empezaremos por recordar algunas cosas acerca del mecanismo de las transiciones de fase.

2. Mecanismo general de las transiciones de fase

Como es bien sabido, y acabamos de mencionar, la Termodinámica nos enseña que, en ausencia de restricciones sobre un sistema que tiene una energía dada E y ocupa un volumen V , en el equilibrio éste se encuentra en el estado en que la entropía es máxima [2]. Es el conocido *principio de máxima entropía*. A la luz de la ecuación (1), lo que esto significa es que encontraremos al sistema en el *macroestado* que está compuesto por un mayor número de microestados. Debido a la alta dimensionalidad del espacio de fases de un sistema de muchas partículas, “mayor número” es una mane-

ra sobria de referirse, en realidad, a un número abrumadoramente mayor; en otras palabras, prácticamente todos los microestados corresponden al macroestado de equilibrio. Esa es la razón por la que es enormemente improbable encontrar el sistema en un microestado que no corresponda al macroestado de equilibrio. La ecuación (1) proporciona así una excelente explicación del principio de máxima entropía (para abundar más en este tema remito de nuevo al artículo de Lebowitz [1]).

Cuando un sistema está en contacto con un baño térmico a temperatura T la energía deja de conservarse y lo que pasa a ser constante, aparte de la temperatura, es su promedio. La conservación del promedio de la energía impone una restricción al sistema, de modo que la entropía ya no puede alcanzar su valor máximo. De nuevo la Termodinámica nos dice que, en ese caso, lo que se hace máximo es la entropía menos la energía media dividida por la temperatura. Visto de otro modo: como el calor es $Q = TS$, otra forma de parafrasear el principio de máxima entropía es decir que el sistema, en equilibrio, distribuye la máxima cantidad de energía posible en grados de libertad que no producen trabajo (en calor). En ausencia de restricciones esto maximiza el calor Q , es decir, la entropía; si conservamos la energía media, entonces es $Q - E$ lo que se hace máximo. La magnitud anterior tiene una interpretación en Termodinámica: $Q - E = TS - E = -F$; F es la *energía libre* del sistema, la parte de la energía que puede transformarse en trabajo. El principio de máxima entropía se convierte, en un sistema isoterma, en el principio de *mínima energía libre*.

Consideremos ahora un sistema que pueda estar en dos fases (dos macroestados): una desordenada (D) y otra ordenada (O). Para fijar ideas (y este es un ejemplo que retomaremos más adelante), podemos pensar en un sistema atómico: la fase desordenada será entonces la fase fluida, en la que no hay ninguna ordenación espacial de las moléculas; la fase ordenada corresponde a un cristal, en que las moléculas se sitúan en torno a los nodos de una red de Bravais. Consideremos la diferencia entre las energías libres de ambas fases, a la misma temperatura y volumen:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S, \quad (2)$$

donde $\Delta X \equiv X_O - X_D$ es la diferencia entre la magnitud X en la fase ordenada y en la desordenada. Según el principio de mínima energía libre, el sistema se encontrará en equilibrio en la fase desordenada si $\Delta F > 0$, y lo hará en la fase ordenada si $\Delta F < 0$. Es razonable suponer que en la fase ordenada el sistema disminuye su energía media (por ejemplo, porque las moléculas en el cristal ocupen más o menos los pozos de potencial de las moléculas vecinas), por lo tanto $\Delta E < 0$. Pero, por otro lado, la entropía “aumenta con el desorden”, de modo que $\Delta S < 0$ también. Ambos términos se oponen en su efecto sobre ΔF : la energía tiende a hacer negativa esta magnitud, mientras que la entropía, que va con signo menos, tiende a hacerla positiva. Pero al disminuir suficientemente T , la contribución positiva de la entropía deja de compensar la negativa de la energía y ΔF cambia de signo. En el valor de T en el que lo hace, T_c , las propiedades macroscópicas del sistema cambian bruscamente, pasando de estar en una fase desordenada a estar en una fase ordenada. Denominamos a esto transición de fase.

Evidentemente, hemos soslayado algunas sutilezas importantes que hay que tener en cuenta en casos concretos. Por ejemplo, ΔE es función de T y su valor absoluto puede disminuir con T , de modo que podría no haber ninguna transición de fase porque la compensación entre los dos términos no ocurra más que a $T = 0$. Pero en términos generales, este es el origen termodinámico de una transición de fase.

Ahora bien, según nuestro argumento, en el ejemplo de la cristalización de un fluido molecular, parece que es necesario que haya pozos atractivos de potencial en las cercanías de las moléculas para que un cristal pueda formarse, de lo contrario, $\Delta E \geq 0$ y ambos términos contribuirían a ΔF con signo positivo, con lo que la transición de fase no podría darse. Según esto, un sistema como un gas de esferas duras, partículas estas cuya única interacción consiste en que dos esferas no pueden solaparse, como no tienen ninguna interacción atractiva no pueden formar un cristal. A menos que... ¡la entropía del cristal sea *mayor* que la del fluido! Pero, ¿cómo podría una fase ordenada tener más entropía que una desordenada?

3. La cristalización de esferas duras

Primero los hechos. Alder y Wainwright, en el año 1957, llevaron a cabo una simulación de un sistema de esferas duras [3]. La simulación consistía en situar N esferas en una caja cúbica de volumen V (lo que fija la densidad del fluido a $\rho = N/V$) y, asignándoles unas velocidades aleatorias, dejarlas evolucionar de acuerdo a las leyes de la Mecánica. Cuando dos esferas se encuentran se produce una colisión elástica que se resuelve a partir de las ecuaciones de conservación de energía y momento. Al cabo de un tiempo de simulación, las partículas se encuentran en la fase de equilibrio a esa densidad (nótese que, dado que no hay energía de interacción, la temperatura pasa a ser un mero factor de escala de las velocidades, siendo, pues, irrelevante) o, dicho de manera más precisa, presentan microestados correspondientes a dicha fase. Alder y Wainwright observaron que las esferas mostraban configuraciones desordenadas cuando la fracción de volumen ocupada era inferior al 50%, aproximadamente, pero por encima de esa fracción las esferas cristalizaban en una red regular.



Figura 2. Naranjas ordenadas en una caja para optimizar espacio.

En vista del análisis de la sección anterior, esto no puede ocurrir... y, sin embargo, ocurre. La explicación de este fenómeno es bien conocida por los frutereros (figura 2). Ellos

saben de siempre que la mejor manera de empaquetar naranjas (o cualquier otra fruta más o menos esférica), es decir, la forma en que ocupan menos espacio, es apilándolas en una red ordenada. Lo que esto significa es que en una red ordenada, el volumen accesible medio que corresponde a cada partícula es mayor que en una fase desordenada. Esto puede resultar chocante: si hay N partículas en un volumen V , ¿no es V/N el volumen medio por partícula? Bueno, en realidad no, porque hablamos de volumen *accesible*. Debido a que las esferas no se pueden penetrar, cada una tiene a su alrededor toda una esfera de radio $2R$, siendo R el radio de las esferas, en la que no puede encontrarse ningún centro de masas de ninguna otra esfera (de lo contrario solaparían con ella). Véase la figura 3a. Así que, en principio, el volumen accesible medio sería $(V - vN)/N$, siendo v el volumen excluido por una esfera. Pero esta cuenta sólo es válida a bajas densidades, cuando las esferas se encuentran, en promedio, muy alejadas unas de otras. A densidades superiores, cuando hay un gran número de esferas a una distancia entre centros de masa inferior a $4R$, las esferas de exclusión de partículas vecinas se solapan (figura 3b), quedando, pues, un volumen accesible *mayor* que cuando no lo hacían. Resulta ahora evidente que el volumen accesible total depende de la configuración concreta de las esferas, y su promedio, por tanto, dependerá de la fase en la que se encuentren. Así pues, sí puede ocurrir (y de hecho ocurre) que en la fase cristalina las esferas dispongan de más volumen accesible que en la fase fluida.

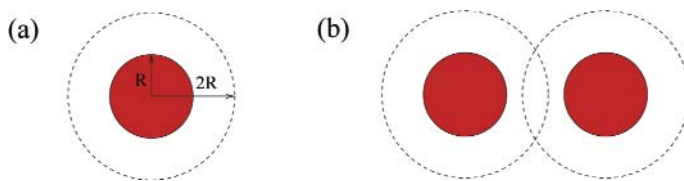


Figura 3. (a) Esfera de exclusión alrededor de cualquier esfera dura en la que no puede haber ningún centro de masas de ninguna otra esfera dura. (b) Dos esferas solapando sus esferas de exclusión. Debido a ello, el volumen accesible se incrementa en una cantidad igual al volumen del solapamiento de dichas esferas de exclusión.

Lo que queda es trivial, recurriendo a la ecuación (1): más volumen accesible significa un mayor número de microestados, lo que a su vez significa, según esa ecuación, mayor entropía; la fase ordenada tiene más volumen accesible por partícula, luego *la fase ordenada tiene mayor entropía*. Así de simple.

Este es el mecanismo de la cristalización de esferas duras, un mecanismo de origen puramente entrópico: la ordenación aumenta la entropía y eso induce una transición de fase. Pero las esferas duras no existen en la realidad, son un modelo académico. ¿Qué relevancia tiene entonces este resultado? Efectivamente, esferas duras no existen en la naturaleza (aunque, a todos los efectos, muchas partículas coloidales lo son), pero en general, todas las partículas que pueden formar un fluido interactúan con una fuerte repulsión a corta distancia. Esta repulsión no llega a generar un volumen excluido propiamente dicho, pero sí hace que el coste energético de acercar mucho las partículas sea tan elevado que en la práctica resulte muy improbable. El resultado

es que, de forma efectiva, dichas partículas interactúan, a una temperatura dada, como si hubiera, de hecho, un volumen excluido, y el fenómeno vuelve a reproducirse. La diferencia en este caso es que el volumen excluido efectivo depende de la temperatura: a mayor temperatura mayor agitación térmica, lo que permite un mayor acercamiento entre las partículas. Esto hace que la transición de fase dependa de la temperatura, aumentando la densidad de cristalización a medida que ésta aumenta, tal y como se observa en sistemas reales (por eso observamos que los fluidos cristalizan manteniendo la densidad constante y disminuyendo su temperatura).

Para ser justos hay que decir que quien primero se dio cuenta de que una ordenación podía aumentar la entropía e inducir así una transición de fase fue Onsager, en 1949 [4], y no en relación con la cristalización de esferas duras, sino con la denominada transición isotropo-nemático en cristales líquidos. Los cristales líquidos se caracterizan por tener moléculas anisótropas. Si dichas moléculas son lo suficientemente alargadas o planas, a veces, cuando la densidad es alta, les resulta favorable orientarse paralelamente, a pesar de que eso “ordena” el sistema, ya que con ello los grados de libertad rotacionales ganan en microestados accesibles. Se trata de nuevo del mismo fenómeno. Hay una amplia literatura relacionada con transiciones de fase de origen entrópico en cristales líquidos (véase, por ejemplo [5]).

4. Segregación de una mezcla: interacción entrópica

Vamos a examinar un segundo ejemplo que nos va a llevar al concepto de interacción entrópica. Imaginemos una mezcla de dos componentes y, como en el caso anterior, supongamos que no hay energía de interacción. Para concretar, imaginemos que los dos componentes sean esferas duras de dos radios distintos: R las mayores y r las menores. Para que el argumento sea más claro, supongamos que $r \ll R$. Adoptemos el punto de vista de las esferas pequeñas. Para ellas, las esferas grandes son unos objetos que restringen el volumen accesible de que disponen, debido a la región de exclusión que las rodea (una región que consiste en una esfera de radio $R + r$). Pero como hemos visto en la sección anterior (figura 3b), cuando dos esferas grandes están suficientemente cerca, sus regiones de exclusión se solapan, lo que induce un aumento del volumen accesible a las esferas pequeñas.

Tenemos ahora dos contribuciones distintas a la entropía. De un lado, una mezcla tiene mayor entropía que una fase en la que los dos componentes estén separados. Este fenómeno, estudiado por Gibbs para la mezcla de gases ideales [6], se debe simplemente a que hay muchos más microestados asociados a la fase de mezcla que a la fase en que los componentes están segregados (algo que resulta bastante intuitivo). Pero de otro lado, si las partículas grandes se agrupan todas juntas, sus regiones de exclusión se solaparán, con la consiguiente ganancia en volumen accesible a las pequeñas, y a mayor volumen accesible, mayor entropía. Así que la primera contribución tiende a mezclar los dos componentes, mientras que la segunda tiende a segregarlos. El balance final depende de las densidades de ambos componentes.

Para ver que el saldo a veces es favorable a la segregación, esto es, que “ordenarse” (en definitiva, segregarse los dos

componentes es introducir una cierta ordenación entre ellos) aumenta la entropía, vamos a analizar un ejemplo concreto que podemos resolver analíticamente de una forma relativamente sencilla. Se trata de un modelo de red, sobre una red cuadrada, en la que hay dos componentes: cuadrados, que pueden ocupar los centros de las celdas cuadradas, y rombos, que pueden ocupar las aristas de dicha red (véase la figura 4). La interacción entre todas las partículas es dura, esto es, está prohibida cualquier configuración en la que haya dos o más partículas solapándose. Esto hace que los cuadrados excluyan su celda y sólo su celda a otros cuadrados, que los rombos excluyan su arista y sólo ella a otros rombos, que los cuadrados excluyan las cuatro aristas que rodean la celda que ocupan a los rombos, y que los rombos excluyan las celdas adyacentes a la arista que ocupan a los cuadrados.

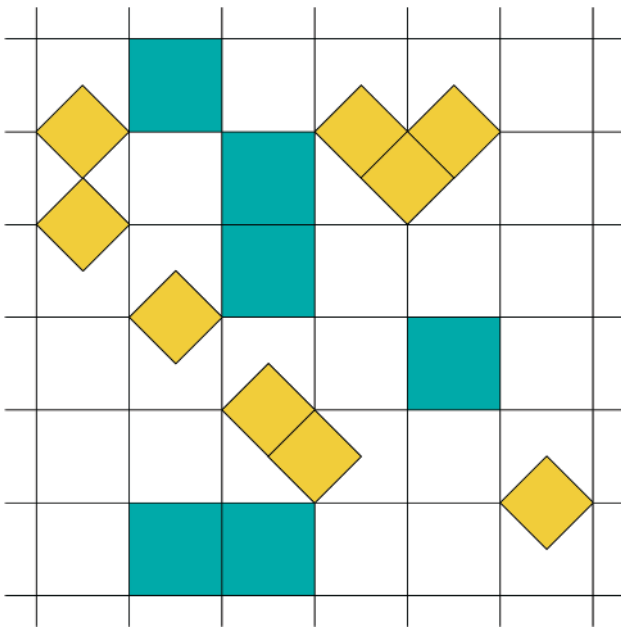


Figura 4. Modelo de red de una mezcla binaria de partículas duras. Los cuadrados se sitúan en los centros de las celdas y la excluyen al resto de los cuadrados. Los rombos se sitúan en las aristas y las excluyen al resto de los rombos. Un cuadrado excluye las aristas que lo rodean a los rombos, y un rombo excluye las dos celdas adyacentes a la arista a los cuadrados.

El modelo fue introducido por primera vez por Widom [7] y más tarde reconsiderado por Frenkel y Louis [8] en el contexto de la segregación entrópica que estamos considerando aquí. La derivación que vamos a seguir está extraída de este último trabajo.

Consideremos el sistema en la colectividad macrocanónica. Fijando las fugacidades de cuadrados, z_c , y de rombos, z_r , la macrofunción de partición será

$$\Xi = \sum_{N_c \geq 0} \sum_{N_r \geq 0} z_c^{N_c} z_r^{N_r} Z(N_c, N_r, L), \quad (3)$$

siendo N_c y N_r los números de partículas de cuadrados y rombos, respectivamente; L el número de celdas de la red (L es el volumen máximo que pueden ocupar los cuadrados y $2L$ el que pueden ocupar los rombos, ya que hay el doble de aristas que de celdas), y $Z(N_c, N_r, L)$ la función de partición del sistema. Debido a la interacción tan simple que hay entre

las partículas, $Z(N_c, N_r, L)$ se determina simplemente contando el número de configuraciones de N_c cuadrados y N_r rombos en una red cuadrada de L celdas. Vamos a asignar números de ocupación n_i a las celdas, de modo que $n_i = 1$ si la celda i -ésima está ocupada por un cuadrado y $n_i = 0$ en caso contrario. En ese caso, en (3) podemos reemplazar la suma en N_c por una suma sobre todas las configuraciones de los números de ocupación $\{n_i\}$, es decir,

$$\begin{aligned} & \sum_{N_c \geq 0} z_c^{N_c} \sum_{N_r \geq 0} z_r^{N_r} Z(N_c, N_r, L) = \\ & = \sum_{\{n_i=0,1\}} z_c^{\sum_i n_i} \sum_{N_r \geq 0} z_r^{N_r} \tilde{Z}(N_r, L | \{n_i\}), \end{aligned} \quad (4)$$

donde, además de utilizar la identidad $N_c = \sum_{i=1}^L n_i$, hemos introducido la nueva función de partición $\tilde{Z}(N_r, L | \{n_i\})$, que representa el número de configuraciones de N_r rombos en una red cuadrada de L celdas ocupada por cuadrados en la configuración definida por los números de ocupación $\{n_i\}$. Si denotamos $M(\{n_i\})$ al “volumen” (número de aristas) accesible a los rombos para la configuración dada de cuadrados, es evidente que

$$\tilde{Z}(N_r, L | \{n_i\}) = \binom{M(\{n_i\})}{N_r}, \quad (5)$$

con lo que la suma en N_r se puede hacer y da

$$\sum_{N_r \geq 0} z_r^{N_r} \tilde{Z}(N_r, L | \{n_i\}) = (1 + z_r)^{M(\{n_i\})}. \quad (6)$$

Llegamos así a la expresión simplificada

$$\Xi = \sum_{\{n_i=0,1\}} z_c^{\sum_i n_i} (1 + z_r)^{M(\{n_i\})}. \quad (7)$$

Vamos a reflexionar un poco sobre el número $M(\{n_i\})$. Para empezar, en ausencia de cuadrados, los rombos tienen $2L$ aristas a su disposición. En segundo lugar, cada cuadrado resta 4 sitios a los rombos, siempre que esté aislado, pero si tiene un cuadrado adyacente a él, en lugar de 8, entre los dos restan 7 aristas a los rombos. Hay, pues, una ganancia de una arista por cada par de cuadrados adyacentes. En total,

$$M(\{n_i\}) = 2L - 4 \sum_i n_i + \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (8)$$

donde la suma sobre $\langle i,j \rangle$ denota una suma sobre pares de próximos vecinos i, j . Esta expresión nos permite escribir

$$\Xi = (1 + z_r)^{2L} \sum_{\{n_i=0,1\}} \exp \left\{ \beta \mu \sum_i n_i + \beta \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \right\}, \quad (9)$$

definiendo

$$\begin{aligned} \beta \mu &= \ln z_c - 4 \ln(1 + z_r), \\ \beta \epsilon &= \ln(1 + z_r). \end{aligned} \quad (10)$$

Si se interpreta $\beta = (kT)^{-1}$, siendo T una temperatura, es fácil reconocer en la ecuación (9) (salvo por el prefactor trivial) la macrofunción de partición del *gas de red de Ising*. Este modelo consiste en partículas puntuales que ocupan los nodos de una red cuadrada (sólo una partícula por nodo); que interaccionan con una energía negativa $-\epsilon$ con partículas que

se encuentren en nodos próximos vecinos, y que están en equilibrio con un foco de partículas a potencial químico μ .

La fenomenología del gas de red de Ising se puede deducir de la más conocida del modelo ferromagnético de Ising, cuya función de partición está dada por

$$Z_{\text{Ising}} = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \exp \left\{ \beta B \sum_i s_i + \beta J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j \right\}, \quad (11)$$

donde las variables de espín s_i , situadas en los nodos de una red cuadrada, toman valores ± 1 , y B y J representan, respectivamente, el campo magnético externo y el acoplamiento ferromagnético ($J > 0$). La transformación $n_i = (s_i + 1)/2$ convierte la macrofunción de partición del gas de red de Ising en Z_{Ising} (salvo un prefactor trivial), con la relación de parámetros

$$\begin{aligned} B &= \frac{\mu}{2} + \epsilon, \\ J &= \frac{\epsilon}{4}. \end{aligned} \quad (12)$$

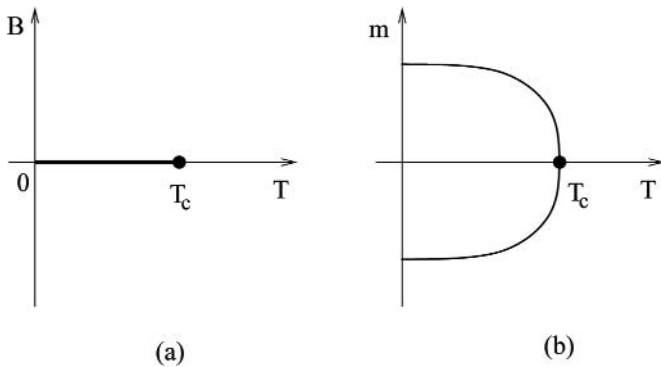


Figura 5. Diagrama de fases del modelo ferromagnético de Ising. En (a) se representa el campo magnético externo B frente a la temperatura T . Sobre el eje $B = 0$ se muestra el punto crítico en $T = T_c$. Por debajo de esta temperatura, cruzando el segmento $B = 0$ el sistema experimenta una transición de primer orden en la que la imanación permanente cambia de signo. En (b) se representa la imanación permanente frente a T a campo $B = 0$, con sus dos posibles valores (positivo y negativo) para un mismo valor de la temperatura.

El modelo ferromagnético de Ising tiene el diagrama de fases mostrado en la figura 5. Sobre el eje $B = 0$ hay un punto crítico a la temperatura T_c (figura 5a), por debajo del cual el sistema experimenta una transición de fase de primer orden con una imanación espontánea m (figura 5b) con dos posibles valores (positivo y negativo) simétricos. Variando el campo de manera que crucemos el eje $B = 0$, la imanación espontánea cambia discontinuamente de signo.

Convertido al lenguaje del gas de red, la línea $B = 0$ corresponde a $\mu = -2\epsilon$. Para este valor del potencial químico, a medida que descendemos la temperatura aparece un punto crítico por debajo del cual el sistema experimenta una transición de fase de primer orden en la que se produce una coexistencia de dos fases de distinta densidad (la densidad se corresponde con la imanación espontánea del ferromán de Ising). La transición que emerge es la conocida transición vapor-líquido que experimentan casi todos los fluidos.

Pero nuestro modelo inicial no es el gas de red de Ising, sino la mezcla binaria de la figura 4. A través de las ecuaciones (10) podemos ver que fijar $\mu = -2\epsilon$ equivale a fijar $z_c = (1 + z_r)^2$ y, a su vez, variar la temperatura equivale a variar z_r o, lo que es lo mismo, a variar la densidad de rombos (mayor z_r corresponde a mayor densidad). Entonces, habrá un valor crítico de z_r (el correspondiente a T_c), por encima del cual (es decir, aumentando la densidad de rombos) el sistema experimenta una transición de primer orden de manera que coexisten dos fases, una de baja densidad de cuadrados y otra de alta densidad de cuadrados. Correspondientemente, en la región de baja densidad de cuadrados habrá una alta densidad de rombos y en la de alta densidad de cuadrados habrá una baja densidad de rombos. El efecto resultante es una transición conocida como *segregación* o separación de fases.

De nuevo tenemos que un sistema con interacción dura (por tanto sin energía interna) se ordena a la vez que aumenta su entropía, como ocurría con la cristalización de esferas duras. Sin embargo, lo más interesante de este caso es que hemos hecho una equivalencia exacta con un sistema distinto: el gas de red de Ising, y la equivalencia nos dice que el sistema inicial se comporta como si los cuadrados experimentaran una *interacción atractiva efectiva*, cuya intensidad está directamente relacionada con z_r y, por tanto, con la densidad de rombos (a más densidad de rombos mayor atracción).

Es decir: *la entropía induce interacciones efectivas entre las partículas*. Este efecto es ubicuo en la teoría de coloides. Concretamente, la interacción atractiva que experimentan las partículas coloidales como consecuencia de aditivos añadidos al coloide (típicamente polímeros), recibe el nombre de *depleción*. Es exactamente la interacción que se produce en el modelo que acabamos de estudiar. La depleción tiene muchas aplicaciones industriales y medioambientales; por ejemplo, se puede limpiar el agua de restos de pintura mediante la adición de polímeros. Los polímeros inducen una depleción entre las partículas coloidales que forman la pintura haciendo que éstas se agreguen y precipiten.

5. Interacciones entrópicas en polímeros

Un sistema en el que las interacciones entrópicas son claves para entender su fenomenología es un polímero. En su modelado más simple, un polímero no es más que una cadena de N entidades (átomos, moléculas...) unidas por enlaces más o menos rígidos. Para poner en evidencia el origen entrópico de las interacciones supondremos que los enlaces son totalmente rígidos. Sin entrar en detalles cuantitativos (que pueden consultarse en cualquier libro de texto, como por ejemplo [9] o [10]) podemos discutir el efecto de manera cualitativa. Suponiendo que los enlaces pueden orientarse en cualquier dirección (sin que haya ninguna que sea energéticamente privilegiada o penalizada) y despreciando el volumen excluido que unos elementos de la cadena puedan ejercer sobre otros, un polímero posee entropía configuracional debido a todas las posibles maneras en que la cadena (en el modelo que estamos planteando, un simple camino aleatorio de pasos de longitud fija) se puede conformar. Imaginemos dos situaciones, como las representadas en la figura 6, en las cuales los extremos del polímero se mantie-

nen fijos, a distancias d_1 y $d_2 > d_1$. Como puede verse en la figura (y puede entenderse de forma intuitiva), las conformaciones posibles del polímero disminuyen a medida que aumenta esa distancia, de manera que la entropía a una distancia d_2 es *menor* que a una distancia d_1 . El resultado de este efecto es que necesitamos realizar un trabajo para “estirar” un polímero. Este es el origen de la *elasticidad entrópica* de un polímero.

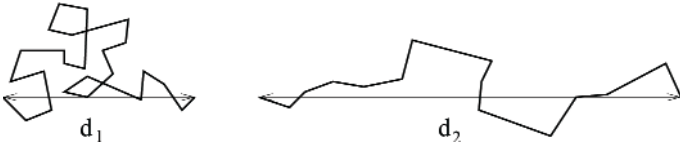


Figura 6. Cadena polimérica mostrando dos configuraciones a dos separaciones distintas entre sus extremos: d_1 y $d_2 (> d_1)$. Intuitivamente, el número de conformaciones para d_1 es mayor que para d_2 , lo que genera una fuerza elástica entrópica en los polímeros.

Otra situación en que la entropía de un polímero se manifiesta en una interacción (repulsiva en este caso) es bajo confinamiento. Imaginemos (figura 7) que tenemos una colectividad de polímeros “anclados” por uno de sus extremos a una pared plana. Imaginemos que ahora acercamos a esa pared otra similar, manteniéndola paralela a la primera. A medida que acercamos las paredes limitamos el espacio en el que los polímeros de la primera pueden conformarse. Como consecuencia de ello, la entropía es menor cuando la segunda pared está cerca que cuando está lejos. De nuevo, eso significa que necesitamos realizar un trabajo para acercar las dos paredes, o sea, que aparece una interacción repulsiva entre ellas. Este efecto se ha empleado profusamente en la Química de Coloides, donde es muy común añadir a una suspensión coloidal ciertos polímeros que se adhieren a la superficie de las partículas coloidales. Como consecuencia de ello se produce una interacción que repele el acercamiento de dos de tales partículas, y que llega a ser de tal intensidad que puede incluso vencer la atracción electrostática entre ellas. Por ello resulta tremendamente útil para estabilizar suspensiones coloidales que de otro modo precipitarían en un gran agregado de partículas apelmazadas.

6. Conclusiones

Espero haber convencido al lector de que la ecuación (1) es mucho más sutil de lo que a primera vista parece, así como de haberle advertido en contra de intuiciones heurísticas que pueden inducir a error (no es que haya que dejar totalmente a un lado la intuición, pero sí es conveniente dejar siempre una puerta abierta al escepticismo). Lo que he intentado ilustrar en este artículo es cómo la idea de orden y la de aumento de entropía no son en absoluto incompatibles, porque la ecuación (1) no identifica en absoluto entropía con desorden. Así, hemos visto que las esferas duras se ordenan para ganar volumen accesible y, de ese modo, aumentar el número de microestados, o que en una mezcla puede resultar conveniente separar hasta cierto punto ambos componentes para, de nuevo, ganar volumen accesible y aumentar el número de microestados. En ambas transiciones de fase se incrementan simultáneamente orden y entropía. Hemos visto también cómo en multitud de situaciones la entropía se tra-

duce en interacciones efectivas que pueden explicar la fenomenología que presentan determinados sistemas. La interacción atractiva conocida como depleción es el reverso de la moneda de la explicación del fenómeno de la segregación en una mezcla, como así lo ilustra el modelo de red que hemos analizado en detalle. Asimismo, son interacciones efectivas de origen entrópico la elasticidad de los polímeros o la repulsión entre paredes (o partículas) con polímeros anclados en su superficie. En sí misma, la existencia de estas interacciones efectivas como efecto directo de la diferencia de entropía no es especialmente sorprendente, a poco que uno lo piense; sin embargo, si uno no se percata de ellas, se puede ver sorprendido por sus efectos, que pueden resultar, como hemos visto, en la creación de fases ordenadas.

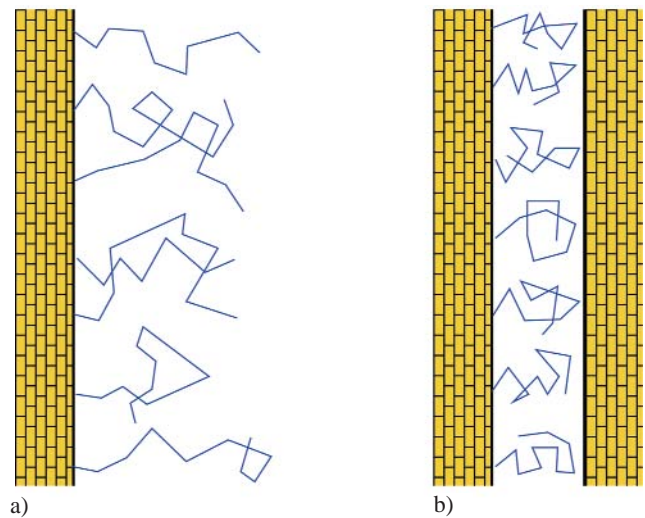


Figura 7. Pared con polímeros anclados. En (a), los polímeros son libres de adoptar la conformación en el volumen externo a la pared; en (b) la presencia de la segunda pared limita las conformaciones de los polímeros. Este efecto genera una repulsión entrópica entre las paredes.

Me resisto a concluir sin hacer un comentario acerca de todo este asunto. Es indudable que las contribuciones de Boltzmann, y en concreto la ecuación (1), han constituido aportaciones clave a la Física, y hoy día forman parte del cuerpo doctrinal básico de esta disciplina; sin embargo, resulta notable el que haya sido en el campo de la Química de Coloides, donde el tipo de efectos que hemos discutido en este artículo han hecho su aparición. Resulta no menos destacable el que ahora mismo, en pleno siglo de la Biología, cuando algunos consideran la Física la ciencia “del siglo pasado”, de nuevo sea en este *a priori* alejado terreno donde se están haciendo notar de forma muy relevante los efectos de estas interacciones entrópicas. Así, por ejemplo, se está empezando a ver que la “aglomeración molecular” que hay en el interior de una célula puede tener consecuencias drásticas en la catálisis de ciertas reacciones, que sólo se dan si los reactantes se encuentran a la concentración que se da en el interior del citoplasma. Otro ejemplo lo proporcionan las chaperonas, unas proteínas cuyo cometido parece ser el de formar cavidades que confinan otras proteínas que sólo pueden plegarse de la forma adecuada en su interior. Son éstos efectos que dejan notar la relevancia de las interacciones entrópicas para la existencia de la vida [11].

Y la pregunta es evidente: ¿es (1) una ecuación de la Física? Quizá estamos asistiendo a la caída de las fronteras que tradicionalmente han separado las ciencias porque estamos descubriendo que hay un mundo fascinante precisamente en esas fronteras, donde los conceptos, fenómenos y efectos típicos de distintas disciplinas interaccionan dándonos la clave de problemas hasta ahora no resueltos. ¿Será ésta la forma de hacer típica de la investigación de nuestro siglo? Sinceramente, a la vista de los resultados, confío en que así sea.

Agradecimientos

El autor agradece a Luis Lafuente Molinero su lectura crítica de este artículo y sus valiosos comentarios. La investigación del autor está financiada por los proyectos BFM2003-0180 del Ministerio de Educación y Ciencia y UC3M-FI-05-007 de la Universidad Carlos III de Madrid y la Comunidad Autónoma de Madrid, y forma parte del proyecto "Modelización y Simulación de Sistemas No Homogéneos en Materia Condensada", MOSSNOHO (S-0505/ESP/000299), financiado por la Comunidad Autónoma de Madrid.

Bibliografía

[1] LEBOWITZ, J. L., "La entropía de Boltzmann y la flecha del tiempo", *Rev. Esp. de Fis.* **14** (4), 26 (2000).

- [2] CALLEN, H. B. *Termodinámica* (AC, Madrid, 1981).
- [3] ALDER, B. J., y WAINWRIGHT, T. E., "Phase transition for a hard sphere system", *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [4] ONSAGER, L., "The effects of shape on the interaction of colloidal particles" *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [5] ALLEN, M. P., EVANS, G. T., FRENKEL, D., y MULDER, B., "Hard convex body fluids", *Adv. Chem. Phys.* **86**, 1 (1993).
- [6] HUANG, K., *Statistical Mechanics*, 2ª ed. (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [7] WIDOM, B., "Plait points in two- and three-component liquid mixtures", *J. Chem. Phys.* **46**, 3324 (1967).
- [8] FRENKEL, D., y LOUIS, A., "Phase separation in binary hard-core mixtures: an exact result", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3363 (1992).
- [9] PLISCHKE, M., y BERGERSEN, B., *Equilibrium Statistical Physics*, 2ª ed. (World Scientific, Singapore, 1994).
- [10] DE GENNES, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
- [11] GOMPER, G., KAUPP, U. B., DHONT, J. K. G., RICHTER, D., y WINKLER, R. G. (eds.), *Physics Meets Biology: From Soft Matter to Cell Biology* (Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2004).

José A. Cuesta

está en el Grupo Interdisciplinar de Sistemas Complejos (GISC) del Dpto. de Matemáticas de la Universidad Carlos III de Madrid.

Real Sociedad Española de Física

Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense
Avda. Complutense, s/n
Madrid 28040

Tel. 91 394 43 59
91 394 43 50
Fax: 91 394 41 62

Si deseas afiliarte, éstos son los datos que debes aportarnos

Nombre

Dirección

Población

Provincia

Teléfono/Fax

E-mail

NIF

Datos bancarios para domiciliación

| Entidad | Oficina | DC | Cuenta |
|---------|---------|----|--------|
| | | | |

Para más información:
<http://www.ucm.es/info/rsef>
<http://www.rsef.org>
 email: rsef@fis.ucm.es



¿Quieres mantenerte al día en los últimos avances de la Física?



Quiénes somos?
¿Qué hacemos?
¿Qué me aporta?




Revista Española de Física

Real Sociedad Española de Física