

# EPISTEMOLOGÍA E HISTORIA DE LA CIENCIA

SELECCIÓN DE TRABAJOS DE LAS XXII JORNADAS

VOLUMEN 18 (2012)

Luis Salvatico  
Maximiliano Bozzoli  
Luciana Pesenti  
Editores



ÁREA LÓGICO-EPISTEMOLÓGICA DE LA ESCUELA DE FILOSOFÍA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES DE LA FACULTAD DE FILOSOFÍA Y HUMANIDADES  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons atribución NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina



## Aspectos microscópicos y macroscópicos de la entropía

Roberto Laura\* y Alberto Jardón<sup>o</sup>

### I – Introducción

La presentación tradicional del segundo principio de la termodinámica (Zemansky, 1979) (Fermi, 1968) está basada principalmente en los desarrollos históricos de Thomson y Clausius de la década de 1850, que a su vez estaban fuertemente influidos por el trabajo fundante de Carnot. Esos desarrollos se apoyaban en una visión de la ciencia del siglo XIX que en general rechazaba la posible estructura discreta de la materia y que dio como consecuencia una termodinámica sobre la base exclusiva de sus variables macroscópicas.

Es a partir de los trabajos de Maxwell y fundamentalmente de Boltzmann y Gibbs, sobre finales del siglo XIX, que aparece una explicación de la termodinámica fundada en aspectos de la estructura microscópica de la materia.

A pesar del tiempo transcurrido, la enseñanza de la termodinámica desde una perspectiva microscópica aparece recién a mediados del siglo pasado (Reif, 1965, 1967, 1999). Actualmente en Argentina el enfoque puramente macroscópico es el que predomina en la mayoría de los cursos universitarios. Si bien se puede afirmar que en todas las licenciaturas se enseña tanto termodinámica como mecánica estadística del equilibrio, esto no es así en los cursos universitarios destinados a carreras profesionales de no físicos (ingenieros, biólogos, bioquímicos, etc.).

En un trabajo anterior abordamos una presentación del primer principio de la termodinámica para la enseñanza universitaria básica, desde un punto de vista microscópico (Jardón, Laura y Utges, 2011). En este trabajo presentamos el segundo principio de la termodinámica desde la misma perspectiva.

En la Sección II damos una breve síntesis de los conceptos involucrados en la presentación tradicional. En la Sección III describimos la perspectiva microscópica del segundo principio. Finalmente, en la Sección IV discutimos las ventajas que desde nuestro punto de vista tiene esta última presentación para la comprensión del concepto de entropía y para su enseñanza.

### II - La perspectiva macroscópica

Se parte de postular que no es posible construir un motor cíclico que funcione tomando calor de un foco caliente y lo convierta todo en trabajo (enunciado de Kelvin) o de postular que no es posible construir un refrigerador que pueda funcionar sólo tomando calor del foco frío y llevándolo al foco caliente (enunciado de Clausius). Se puede demostrar que estos postulados son equivalentes.

A partir de este punto se introduce el concepto de reversibilidad para disponer de un criterio que permita clasificar los procesos y con este concepto se define el funcionamiento del motor ideal de Carnot y su rendimiento.

Si en un ciclo de Carnot  $Q_2$  designa el calor cedido por el foco frío y  $Q_1$  el calor absorbido del foco caliente, la relación

---

\* U.N.R., rlaura@fceia.unr.edu.ar

<sup>o</sup> U.N.R., ajardon@fceia.unr.edu.ar

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$$

sirve para definir las temperaturas termodinámicas  $T_1^*$  del foco caliente y  $T_2^*$  del foco frío, respectivamente.

Aplicando este desarrollo a un ciclo de Carnot efectuado por un gas ideal se demuestra que la escala de la temperatura termodinámica coincide con la escala de la temperatura de los gases ideales ( $T_1^* = T_1$ , y  $T_2^* = T_2$ ).

Con este resultado queda demostrado que para cualquier motor reversible su rendimiento depende sólo de las temperaturas de los focos y resulta

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Hasta este punto de la presentación tradicional el concepto de entropía no ha aparecido. Analizando la expresión

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

se demuestra que es independiente del camino reversible recorrido entre los estados  $A$  y  $B$ . En consecuencia existe una función de estado  $S$  denominada entropía tal que

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Para un sistema que evoluciona de manera irreversible, en contacto térmico con un foco térmico a la temperatura  $T_0$ , se cumple que

$$S_{(B)} - S_{(A)} > \int_A^B \frac{\delta Q}{T_0}$$

En consecuencia, en un proceso cíclico irreversible resulta

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

### III - La perspectiva microscópica

Descripciones microscópicas y macroscópicas de un sistema físico. El equilibrio termodinámico

Una descripción microscópica del estado de un sistema, tal como el aire contenido en una habitación, debe dar cuenta de los valores de las posiciones y velocidades de todas las moléculas (supondremos que es una aproximación adecuada describir las moléculas con las leyes de la mecánica clásica).

Una descripción macroscópica solo da cuenta de los valores de un número pequeño de ciertas magnitudes como la presión, el volumen y la temperatura que caracterizan ciertos comportamientos colectivos de las moléculas que componen el sistema.

Para la descripción macroscópica de un fluido puede ser necesario considerar las presiones, densidades y temperaturas en distintas porciones del fluido. Estas porciones podrán ser pequeñas, pero cada una de ellas debe ser macroscópica, es decir que debe contener un número muy grande de moléculas.

Se observa que un fluido aislado encerrado en un recipiente de paredes rígidas y no conductoras de la energía, alcanzará en el transcurso del tiempo un estado en el que todas sus partes macroscópicas tendrán la misma presión, temperatura y densidad. Este estado se denomina de equilibrio termodinámico.<sup>i</sup>

### Entropía y segundo principio de la termodinámica

Cada estado macroscópico  $M$  del sistema puede realizarse con un número  $\Omega = \Omega(M)$  extraordinariamente grande de estados microscópicos diferentes. Se define la entropía del sistema en el estado macroscópico  $M$  como

$$S(M) = k \ln \Omega(M) \quad (1),$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann <sup>(ii)</sup>.

El segundo principio de la termodinámica establece que para todo sistema aislado, el estado macroscópico solo puede evolucionar en el tiempo de manera de aumentar su entropía ( $\Delta S \geq 0$ ). Este aumento se producirá hasta que el sistema aislado alcance espontáneamente el estado de máxima entropía, que es el estado de equilibrio termodinámico ( $S_{\text{máximo}} = S(M_{\text{equilibrio}})$ ).

Se puede demostrar fácilmente que la entropía es una propiedad aditiva. Para ello consideremos un sistema compuesto por dos partes macroscópicas A y B. La parte A (B) está en el estado macroscópico  $M_A$  ( $M_B$ ), que puede realizarse de  $\Omega_A$  ( $\Omega_B$ ) formas microscópicas distintas. El estado macroscópico del sistema compuesto  $A+B$  puede realizarse entonces con  $\Omega_{A+B} = \Omega_A \cdot \Omega_B$  formas microscópicas diferentes.

La entropía del sistema compuesto  $A+B$  resulta entonces aditiva <sup>(iii)</sup>, es decir

$$S_{A+B} = k \ln \Omega_{A+B} = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B$$

### Presión y temperatura termodinámica

Por simplicidad, consideraremos a partir de ahora un sistema formado por un fluido isótropo no viscoso que no intercambia materia con el medio ambiente, y en el que no se producen reacciones químicas. Los estados macroscópicos de equilibrio pueden entonces especificarse en función de la energía interna  $U$  y el volumen  $V$ . En particular, la entropía del sistema puede considerarse una función de estas dos variables ( $S = S(U, V)$ ). La

temperatura termodinámica  $T^*$  y la presión termodinámica  $p^*$  del sistema se definen con las expresiones

$$\frac{1}{T^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad \frac{p^*}{T^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

Veamos ahora como relacionar estas cantidades  $T^*$  y  $p^*$  con las temperaturas y presiones de uso común.

Dos sistemas fluidos  $A$  y  $B$ , en interacción térmica y mecánica, llegan al equilibrio termodinámico cuando se igualan las respectivas temperaturas y presiones termodinámicas.

Podemos imaginarnos a los dos fluidos separados por un pistón que se puede mover libremente, y que permite el paso de la energía térmica. La energía total  $U$  y el volumen total  $V$  del sistema compuesto se mantienen constantes durante el intercambio de calor y trabajo entre las partes  $A$  y  $B$ . El equilibrio termodinámico se alcanza cuando la entropía total  $S = S_A(U_A, V_A) + S_B(U_B, V_B)$  alcanza un máximo respecto a las variables  $U_A$ ,  $U_B$ ,  $V_A$  y  $V_B$ , sujetas a las condiciones de vínculo  $U = U_A + U_B$  y  $V = V_A + V_B$ . Es fácil demostrar que el máximo de la entropía total se produce cuando se igualan las temperaturas y presiones termodinámicas de ambas partes ( $T_A^* = T_B^*$  y  $p_A^* = p_B^*$ ).

Para completar la identificación de las variables  $T^*$  y  $p^*$  con las temperaturas y presiones usuales, se debe demostrar que si el sistema es un gas ideal,  $T^*$  y  $p^*$  definidos en la ecuación (1) coinciden con las temperaturas y presiones que aparecen en la ecuación de estado del gas ideal, lo que haremos a continuación.

### Entropía de un gas ideal

Se puede obtener una expresión explícita de la entropía de un gas monoatómico ideal, con energía interna  $U$  y volumen  $V$ , a partir de la definición de entropía dada en la ecuación (1). Para ello se pueden contar explícitamente el número de posiciones posibles de los  $N$  átomos, distribuidos en una partición imaginaria del volumen  $V$  en celdas disjuntas. De un modo similar es posible calcular el número de distribuciones posibles de las velocidades de los  $N$  átomos, sujetas a la condición  $U = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m \bar{v}_j^2$ . De esta forma puede calcularse la entropía del gas, a menos de una constante aditiva relacionada con el tamaño de las celdas imaginarias utilizadas para el cálculo del número  $\Omega$  de microestados correspondientes a la energía  $U$  y el volumen  $V$ .

La expresión deducida es

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + \frac{3}{2} Nk \ln(U/U_0) + Nk \ln(V/V_0)$$

donde la energía  $U_0$  y el volumen  $V_0$  son valores fijos arbitrarios de referencia (<sup>v</sup>).

Con esta expresión de la entropía se pueden calcular explícitamente la presión y temperatura termodinámica

$$\frac{1}{T^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{3Nk}{2U}, \quad \frac{p^*}{T^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{Nk}{V}$$

De estas dos expresiones se deducen las ecuaciones

$$U = \frac{3}{2} NkT^*, \quad p^*V = NkT^*$$

Comparando estos resultados con las expresiones para la energía interna y la ecuación de estado de un gas ideal monoatómico, podemos decir que para el gas ideal la presión y temperatura termodinámica coinciden con la presión y temperaturas ordinarias ( $T^* = T$  y  $p^* = p$ )

Un poco más arriba vimos que dos sistemas en interacción térmica y mecánica llegan al equilibrio cuando igualan sus temperaturas y presiones termodinámicas. Si se elige que uno de estos sistemas sea un gas ideal monoatómico, para el otro sistema en equilibrio con el gas los valores numéricos de su temperatura y presión termodinámica coinciden con la temperatura y presión absolutas del gas ideal.

Es posible entonces decir que las temperaturas y presiones termodinámicas coinciden numéricamente con las temperaturas y presiones absolutas. Eso habilita, de aquí en más, a omitir los asteriscos (\*) en las temperaturas y presiones termodinámicas. Notemos sin embargo que los conceptos de temperatura y presión termodinámicas son más generales que las temperaturas y presiones asociadas al gas ideal.

Variación de entropía en procesos reversibles.

Imaginemos un proceso en un fluido que se realiza muy lentamente, en tiempos que son mucho mayores que el tiempo de relajación del sistema, y de modo que instante a instante el fluido tiene temperatura, presión y densidad uniforme. Un proceso con estas características, en que el sistema pasa por sucesivos estados de equilibrio termodinámico, se denomina reversible.

Para un proceso reversible en que la energía interna y el volumen cambian en pequeñas cantidades  $dU$  y  $dV$ , el primer principio de la termodinámica se puede escribir en su forma diferencial

$$dU = \delta Q - pdV \quad (2)$$

donde  $\delta Q$  es el calor que entra al sistema (el calor es la energía que entra al sistema y que no puede expresarse como trabajo macroscópico (Jardón, Laura y Utges, 2011)).

Por otra parte, en un proceso infinitesimal reversible la variación de entropía se puede escribir en la forma

$$dS = S(U + dU, V + dV) - S(U, V) = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

Comparando esta última expresión con la forma diferencial del primer principio de la ecuación (2), se obtiene que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Esta última expresión se deduce a partir de la definición  $S(M) = k \ln \Omega(M)$  de la entropía de un estado macroscópico  $M$ , de las definiciones dadas para la temperatura y presión termodinámica y de la forma diferencial del primer principio de la termodinámica dado por la ecuación (2).

Para un proceso reversible no infinitesimal en que el sistema evoluciona entre dos estados de equilibrio resulta entonces

$$\Delta S = S(U_2, V_2) - S(U_1, V_1) = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

La entropía de un sistema es una función de estado, de modo que su variación entre dos estados de equilibrio no depende del modo elegido para la evolución del sistema entre esos dos estados. La elección de un proceso reversible, que pasa por sucesivos estados de equilibrio termodinámico, permite utilizar la última ecuación para expresar la variación de entropía en términos de cantidades macroscópicas tales como los calores específico, que se pueden conocer en forma empírica. Esto evita el uso de la ecuación (1), que requiere un conocimiento detallado del modelo microscópico del sistema, no siempre disponible, y que presenta dificultades técnicas muy grandes para el cálculo del número de modos microscópicos. Comparando las expresiones (1) y (3) podemos decir que la primera es de gran utilidad para entender el concepto de entropía mientras que la segunda es casi imprescindible para poder calcularla.

Variación de entropía en procesos irreversibles

Consideremos ahora un sistema que intercambia calor y trabajo con otro sistema mucho mayor a la temperatura inicial  $T_0$ . El gran tamaño del segundo sistema hace que su evolución pueda considerarse un proceso reversible, y que durante el proceso no se altere su temperatura, por lo que recibe la denominación de foco térmico.

La evolución del sistema compuesto total es sin embargo no reversible, por lo que su variación de entropía es positiva

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{foco} \geq 0$$

En la expresión anterior,  $\Delta S$  es la variación de entropía del sistema que interactúa con el foco, y que experimenta un proceso no necesariamente reversible. La variación de entropía del foco es la que corresponde a un proceso reversible, y por lo que vimos en la sección anterior, puede escribirse en la forma  $\Delta S_{foco} = (-Q)/T_0$ , donde  $Q$  es el calor que el foco le entrega al sistema. Se deduce entonces que

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

Cuando el sistema interactúa térmica y mecánicamente con una sucesión de focos térmicos se obtiene la expresión

$$\Delta S \geq \sum_j \frac{Q_j}{T_{0j}}$$

Para un proceso cíclico  $\Delta S = 0$ , y se obtiene la llamada desigualdad de Clausius

$$0 \geq \sum_j \frac{Q_j}{T_{0j}}$$

Los enunciados de los postulados de Kelvin y de Clausius de la presentación tradicional del segundo principio son ahora una consecuencia sencilla de esta desigualdad.

Rendimiento máximo de un motor

Consideremos un motor que opera en forma cíclica. Supongamos que en cada ciclo el motor recibe una cantidad de calor  $Q_1$  de un foco térmico caliente a la temperatura  $T_1$ , entrega una cantidad de calor  $Q_2$  a un foco frío a la temperatura  $T_2$ , y realiza un trabajo neto  $W$ . Teniendo en cuenta que en un ciclo la variación de energía interna es cero, el primer principio de la termodinámica implica que  $W = Q_1 - Q_2$ . Para el rendimiento  $\eta$  del motor resulta

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

La desigualdad de Clausius, aplicada a un ciclo del motor, resulta

$$0 \geq \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

Con esta última expresión es fácil demostrar que

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

y se recupera así uno de los resultados de la presentación tradicional del segundo principio.

#### IV – Discusión

La fundamentación del segundo principio de la termodinámica, y el problema de la irreversibilidad son hasta hoy cuestiones no cerradas, motivos de investigación, de apasionadas discusiones, y de malentendidos (Bricmont, 1995) (Lombardi y Labarca, 2005) (Lavis, 2008) (Frigg, 2009).

Sin embargo, nos parece que no se debe esperar a que este debate esté saldado para incorporar la perspectiva microscópica en la enseñanza universitaria de la termodinámica. Hemos utilizado durante varios años esta perspectiva microscópica en los cursos básicos de física para las carreras de ingeniería en la universidad, y nuestra experiencia es que esta presentación no resulta para los alumnos más difícil de entender que la presentación tradicional, y que los alumnos consiguen una interpretación más concreta e intuitiva del concepto de entropía. Por otra parte, esta presentación permite conectar ya desde los primeros cursos de física a los alumnos con la estructura microscópica de la materia, y brindarles una primera aproximación a la mecánica estadística.

En este trabajo mostramos un modo de organizar la presentación de este tema a partir de consideraciones macroscópicas, que creemos adecuada no solo para su enseñanza, si no



también para poner de manifiesto hasta que punto la termodinámica clásica puede ser deducida a partir de la física microscópica.

Partimos de considerar un estado macroscópico (o macroestado)  $M$  caracterizado por ciertos valores de variables macroscópicas (tales como la presión, el volumen, la temperatura, etc.). Es en principio posible calcular el número  $\Omega(M)$  de microestados que no se distinguen macroscópicamente, ya que corresponden al mismo macroestado  $M$ .

Definimos a continuación la entropía de un estado macroscópico  $M$  con la expresión  $S(M) = k \ln \Omega(M)$ . El comportamiento típico de un sistema aislado es el de evolucionar hacia macroestados con valores crecientes de la entropía. Evoluciones espontáneas del sistema hacia macroestados con menor entropía son posibles pero altamente improbables (Lebowitz, 1993a, 1993b).

Hemos mostrado que las definiciones de presión y temperaturas termodinámicas, el cálculo explícito de  $S(M) = k \ln \Omega(M)$  para un gas ideal, y la forma diferencial del primer principio (del que ya dimos su presentación microscópica en un trabajo anterior (Jardón, Laura y Utges, 2011)), permiten decir que la entropía  $S(M) = k \ln \Omega(M)$  cumple las propiedades usuales de la presentación macroscópica, en particular que  $dS = \delta Q/T$ .

Creemos conveniente destacar que la perspectiva microscópica no permite “deducir” la termodinámica clásica, sino que la reencuentra con algunas diferencias. Una no menor es la posibilidad de comportamientos no termodinámicos. El crecimiento de la entropía es un comportamiento típico, pero no una “ley universal” (existe una probabilidad muy baja de fluctuaciones en que la entropía disminuya). En este sentido conviene recordar el importante papel que las fluctuaciones juegan para entender la formación de estructuras disipativas en la termodinámica del no equilibrio (Kondepudi y Prigogine, 1998, p. 319).

## Notas

(i) En una descripción microscópica clásica se pueden concebir estados que no llegan al equilibrio termodinámico. Tal es el caso de un fluido en el que todas sus moléculas tienen velocidad en la dirección ortogonal a una de las paredes perfectamente elásticas y planas de un paralelepípedo rectangular. Sin embargo, estas condiciones iniciales “patológicas” resultarán de medida nula respecto del conjunto de todas las condiciones iniciales, y un tratamiento más riguroso, basado en la mecánica estadística del no equilibrio permite mostrar que se trata de situaciones altamente improbables (Balescu, 1975).

(ii) En los trabajos citados en la bibliografía (Lebowitz, 1993a, 1993b) (Bricmont, 1995) se brindan buenos argumentos acerca de esta definición de entropía. Conviene recordar que la entropía clásica de

Gibbs  $-\int d\Gamma \rho \ln \rho$ , o su versión cuántica  $Tr(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ , resultan constantes en el tiempo, y no pueden representar la entropía termodinámica creciente.

(iii) Destaquemos que los subsistemas A y B deben considerarse sistemas macroscópicos que pueden describirse con un número pequeño de ciertas magnitudes que caracterizan el comportamiento colectivo de las moléculas de cada subsistema. Esto justifica que pueda considerarse

$$\Omega_{A+B} = \Omega_A \cdot \Omega_B$$

---

(iv) Como hemos considerado la descripción microscópica de las moléculas del gas en el marco de la mecánica clásica, los microestados posibles forman un continuo. Es por eso que el cálculo de  $\Omega$  requiere que “inventemos” celdas en el espacio de las fases, lo que determina que la entropía quede definida a menos de una constante aditiva. Un tratamiento más riguroso debe considerar la descripción cuántica del sistema de partículas que componen el gas. Entonces, el número de microestados no es continuo y la entropía puede determinarse en forma unívoca.

### **Bibliografía**

- BALESCU R. Equilibrium and non equilibrium statistical mechanics, John Wiley & Sons, 1975.
- BRICMONT J. Science of chaos or chaos in science?, *Physicalia Magazine*, 17, 159-208, 1995
- FERMI, E. Termodinámica. Ed. Eudeba, Buenos Aires, 1968.
- FRIGG R. Typicality and the approach to equilibrium in Boltzmannian statistical mechanics. *Philosophy of Science* 76, 997-1008, 2009.
- JARDÓN A., LAURA R., UTGES G.. El primer principio de la termodinámica: persistencia de la controversia atomismo versus energetismo. *Epistemología e Historia de la Ciencia. Selección de Trabajos de las XXI Jornadas*. 17, 235-243, 2011.
- KONDEPUDI D., PRIGOGINE I. Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures. John Wiley & Sons, 1998
- LAVIS D.. Boltzmann, Gibbs, and the concept of equilibrium. *Philosophy of Science*, 75, 682-696, 2008.
- LEBOWITZ J.. Macroscopic laws, microscopic dynamics, time's arrow and Boltzmann's entropy. *Physica A*, 194, 1-27, 1993a.
- LEBOWITZ J. Boltzmann's entropy and time's arrow. *Physics Today*, 32-38, 1993b.
- LOMBARDI O , LABARCA M.. Los enfoques de Boltzmann y Gibbs frente al problema de la irreversibilidad, *Crítica*, 37, 39-81, 2005
- REIF, F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw-Hill, New York, 1965.
- REIF, F. Statistical Physics, Berkeley Physics Course, Vol. 5. McGraw-Hill, New York 1967.
- REIF, F. Thermal physics in the introductory physics course: Why and how to teach it from a unified atomic perspective. *Am. J. Phys.* 67, 1051-1062, 1999.
- ZEMANSKY, M. Calor y termodinámica. Ed. Aguilar, Madrid, 1979