



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Grado en Física
Trabajo Fin de Grado

“Entropía y desorden”

Autor: Luis Fernando Hevia de los Mozos

Tutor: José Carlos Cobos Hernández
Departamento de Física Aplicada

Valladolid – julio 2014



Universidad de Valladolid

Departamento de Física Aplicada

Prof. Dr. D. José Carlos Cobos

Catedrático de Universidad

Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid

C/ Paseo de Belén, 7. 47011 – Valladolid

Tfno. Despacho: 983.42.31.37

e-mail: cobos@termo.uva.es

D. JOSÉ CARLOS COBOS HERNÁNDEZ, Catedrático de Universidad del Área de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid,

CERTIFICA:

Que la presente memoria, titulada “**Entropía y desorden**”, ha sido realizada bajo su dirección por **D. Luis Fernando Hevia de los Mozos** en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, y constituye su **Memoria del Trabajo Fin de Grado**.

Y para que así conste, firma el presente certificado en Valladolid, a 27 de junio de 2014.

Firmado: José Carlos Cobos Hernández

Índice

Resumen/abstract.....	7
Introducción.....	9
Capítulo 1: Conceptos generales. Física Macroscópica, Microscópica y Estadística.....	13
1.1. Descripciones del estado de un sistema macroscópico.....	14
1.2. Variables y sus tipos.....	15
1.3. Tipos de interacciones y de paredes.....	16
Capítulo 2: El equilibrio termodinámico.....	19
2.1. Condiciones primera y segunda de equilibrio.....	19
2.2. Tercera condición de equilibrio.....	22
2.3. Trabajo termodinámico y cuarta condición de equilibrio.....	22
Capítulo 3: Postulados de la Termodinámica del Equilibrio. Formalismo entrópico.....	25
3.1. Existencia del equilibrio. Principio General de la Termodinámica.....	25
3.2. Los principios de la Termodinámica.....	28
3.3. Los postulados adicionales de Callen.....	30
3.4. Formalismo termodinámico entrópico.....	31

Capítulo 4: El método de Entropía Máxima y su aplicación a la Física Estadística.....	37
4.1. Puntos de vista en Teoría de la Probabilidad.....	37
4.2. La descripción estadística.....	38
4.3. La función ignorancia de una distribución de probabilidad.....	38
4.4. Los postulados de la Física Estadística del equilibrio.....	42
4.5. Aplicación del método a sistemas en equilibrio.....	45
Capítulo 5: Orden, desorden y complejidad.....	53
5.1. El desorden y el orden de Landsberg.....	53
5.2. Propiedades del desorden.....	55
5.3. Complejidad.....	56
5.4. Primer ejemplo.....	57
5.5. Segundo ejemplo.....	60
Conclusiones.....	63
Bibliografía.....	65
Lista de figuras.....	67

Resumen

En este trabajo se hace un estudio de los conceptos de “entropía” y “desorden” y de la relación entre ellos, mostrando (en contra de lo que normalmente se considera) que son magnitudes físicas diferentes. De forma que, en general, pueden variar con el tiempo de forma contraria; un sistema puede estar aumentando su entropía y, sin embargo y a la vez, “ordenándose”. Así, se obtiene una primera solución a la conocida paradoja de que la evolución termodinámica requiere que la entropía siempre aumente, pero la evolución biológica, que explica la existencia de la vida en la Tierra, requiere que ésta surja de algunos procesos de organización que conducen a un aumento del “orden” en los seres vivos.

Para hacerlo, se realiza una rigurosa presentación de la Termodinámica (en la representación entrópica, más general y adecuada que la representación energética, que es con la que habitualmente se discuten estas cuestiones), y se introduce un formalismo de la Física Estadística que permite alcanzar los objetivos buscados.

Abstract

In this work a study of the concepts of “entropy” and “disorder” and their relationship is carried out, showing (in contrast to the general belief) that they are different physical quantities. Therefore, they can evolve with time in opposite directions; a system may have an increasing entropy while getting “ordered”. In that way one finds a solution to the well-known paradox where thermodynamical evolution requires entropy to increase, while biological evolution, which explains the existence of life on the Earth, requires the latter to emerge from some organisational processes that lead to an increase of “order” in living creatures.

To do this, Thermodynamics is presented in a rigorous way (using the entropy representation, more general and adequate than the energy representation, with which this subject is usually discussed), and a formalism of Statistical Physics that allows to reach the sought objectives is introduced.

Introducción

Es una experiencia cotidiana observar que ciertos procesos se realizan en un sentido y no en el contrario, pero sin embargo ambos sentidos respetan la ley de conservación de la energía. Como es sabido, esto no significa que la ley de conservación de la energía sea incorrecta, sino incompleta. Esta circunstancia motiva la introducción del Segundo Principio de la Termodinámica, según el cual existe una magnitud (la **entropía**) que en los procesos adiabáticos no puede disminuir. Esto supone una cuantificación exitosa de la posible direccionalidad en los procesos en la naturaleza. Dicho de forma imprecisa, un sistema termodinámico aislado tenderá a una situación de equilibrio aumentando su entropía.

La entropía, desde su descubrimiento, ha sido tradicionalmente una magnitud misteriosa. Desde que Clausius la introdujo matemáticamente, ha dado lugar a multitud de supuestas paradojas y situaciones aparentemente contradictorias. Un primer ejemplo es la hipótesis fatalista de la “muerte térmica del universo”, según la cual el universo, al ser un sistema aislado, deberá tender a un estado de equilibrio en el cual ningún proceso más será posible. El origen de esta confusión está en considerar el universo en sentido cosmológico como un universo termodinámico (sistema finito y aislado). De hecho, en [9] se responde a la cuestión de la siguiente forma:

“[...] La experiencia cotidiana, en cambio, nos dice que las propiedades de la naturaleza no tienen nada en común con las propiedades de un sistema en equilibrio, y los datos astronómicos prueban que lo mismo vale también para la colosal región de universo accesible a nuestra observación.

[...] La salida a la contradicción que así se plantea hay que buscarla en la teoría general de la relatividad. [...] el universo debe considerarse no como un sistema aislado, sino como un sistema que se encuentra en un campo gravitatorio variable; la aplicación de la ley de crecimiento de la entropía no conduce entonces a la conclusión de que el equilibrio estadístico sea inevitable.”

Aparecen también otras paradojas como la del “demonio de Maxwell”, explicada por él mismo en [14]:

“Uno de los hechos más relevantes de la termodinámica es que no se puede producir una diferencia de temperatura y/o presión en un sistema adiabático a volumen constante sin ejercer trabajo sobre el sistema. Esta es la segunda ley de la termodinámica y se cumple mientras tratamos sólo con las propiedades macroscópicas de los cuerpos y no podemos

percibir o manipular las moléculas que los componen. Sin embargo, si concebimos un ser cuyos sentidos son tan agudos que puede seguir la trayectoria de cada molécula, entonces este ser, cuyos atributos son tan finitos como los nuestros, podría hacer lo que es imposible para nosotros. Hemos visto que para una caja llena de gas a temperatura constante las velocidades de las moléculas no son constantes, aunque la velocidad media se mantiene constante para un número grande de ellas. Supongamos ahora que la caja se divide en dos, con un pequeño agujero en la división, y que un ser que ve las moléculas abre y cierra el agujero dejando pasar las moléculas rápidas para un lado y las lentas para el otro. Así crea una diferencia de temperatura entre los dos lados sin hacer trabajo, contradiciendo la segunda ley de la termodinámica.”

En las últimas décadas se ha avanzado mucho en la relación entre Termodinámica, Física Estadística, Teoría de la Probabilidad y Teoría de la Información, gracias a los trabajos de numerosos científicos entre los que destacan E.T. Jaynes, C.E. Shannon y L.N. Brillouin. Así, la conjunción de estas disciplinas ofrece salidas a la paradoja descrita.

Pero mucho más inquietante es la paradoja de *la vida*.

Tradicionalmente se ha considerado la entropía como una medida del desorden del sistema. Es frecuente encontrar en textos de Termodinámica justificaciones del tipo “la entropía del vapor de agua es mayor que la del agua líquida porque la fase gaseosa está más desordenada que la fase líquida”. Pero, con este punto de vista, aparecen enseguida dificultades. Los sistemas biológicos, en su crecimiento, aumentan su entropía a la vez que se organizan (se ordenan), emergiendo estructuras más complejas. Aparece así un aumento de la entropía a la vez que una disminución del desorden.

Según ha señalado P.T. Landsberg [10-13], el problema está en que el desorden no está definido de forma concreta. En estas condiciones, afirmar que la entropía es una medida del desorden es equivalente a *identificar* ambos conceptos. Esto funcionaría de no ser porque se pretende *interpretar* los resultados obtenidos a través de la entropía, que sí es un concepto bien definido, en términos de una idea intuitiva que se tiene de desorden. Las paradojas que puedan aparecer son, entonces, consecuencias de mezclar conceptos científicos precisos con conceptos más o menos vagos del lenguaje común. La alternativa propuesta por Landsberg es definir *cuantitativamente* el “desorden” de un sistema, de forma que contenga ciertas características del concepto ordinario del mismo.

Así pues, en este trabajo se pretende profundizar en el estudio de estos dos conceptos: *entropía y desorden*. Los capítulos 1 y 2 se dedican a establecer con precisión los conceptos básicos que se utilizarán a lo largo del resto del trabajo. Esto, aunque redundante en muchos aspectos, se hace necesario, ya que diferentes autores utilizan los mismos términos para conceptos parecidos aunque con algún matiz diferente, lo que puede causar confusiones y malinterpretaciones de lo que se dice en unos y en otros textos. El capítulo 3 se dedica a exponer de forma concisa los postulados de la Termodinámica del Equilibrio y, fundamentalmente, a desarrollar los aspectos básicos del formalismo termodinámico entrópico, en contraposición al energético utilizado generalmente. El capítulo 4 se dedica a analizar con

detalle cómo encaja el concepto de entropía con el de la *falta de información* (o *ignorancia*) desde el punto de vista riguroso de la Teoría de la Probabilidad, y al método de aplicación de la probabilidad al estudio de los sistemas termodinámicos (Física Estadística, en concreto la parte dedicada a la teoría del equilibrio). En el capítulo 5 se analizan con detalle las definiciones de orden, desorden y complejidad propuestas por Landsberg [10-13] y se aplican a ejemplos concretos sencillos, con el fin de concluir que, efectivamente, el crecimiento de la entropía es compatible con el aumento del orden y de la complejidad.

Capítulo 1

Conceptos generales. Física Macroscópica, Microscópica y Estadística

Los **sistemas físicos** (porciones de materia o energía que consideramos para su estudio), se presentan en la naturaleza de diferentes formas, que llamamos **estados**, dando lugar a las diferentes **propiedades** físicas que los caracterizan. En ocasiones, estas propiedades se pueden cuantificar objetivamente asignándoles **variables**; lo que, por otra parte, es un aspecto fundamental de toda ciencia experimental. Las propiedades de los sistemas pueden depender de las propiedades de otros que se encuentran a su alrededor (denominados entorno), en cuyo caso se dice que hay en **interacción** entre ellos. Cuando los sistemas pasan de un estado a otro se dice que sufren un **proceso**.

Cuando los sistemas físicos son tales que sus propiedades pueden describirse como consecuencia de las propiedades individuales de unas **entidades elementales** que los forman (aceptando, con ello, que el sistema posee una microestructura discreta), se dice que tales sistemas son **ideales** (en ellos, “**el todo es la suma de las partes**”). En caso contrario, cuando las propiedades del sistema no pueden describirse como la suma de las propiedades de las entidades elementales que los forman (cuando “**el todo es más que la suma de las partes**”¹), se dice que aparecen las llamadas **propiedades emergentes**².

¹ O dicho en términos del filósofo alemán G.W.F. Hegel, en su dialéctica: la “**cantidad se transforma en cualidad y los cambios se interconectan y provocan los unos con los otros. Las matemáticas no han logrado justificar estas operaciones que se basan en la transición, porque la transición no es de naturaleza matemática o formal, sino dialéctica**”.

² P.W.Anderson; *More is Different*; Science–NS 177[4047](1972)393-396.
Robert B. Laughlin, *Un universo diferente: La reinención de la física en la edad de la emergencia*, Katz Editores, Buenos Aires (2007).

Se dice que un sistema físico es **macroscópico** cuando su tamaño es de la escala humana, o tiene sentido describir sus propiedades usando las mismas variables de estado que usaríamos con los sistemas físicos de la escala del hombre. La **Termodinámica del Equilibrio** se ocupa precisamente de una gran parte de los sistemas macroscópicos, aunque solo puede tratarlos en determinadas condiciones (que consisten en que deben estar en equilibrio, tal y como lo definiremos más adelante).

Entorno o exterior de un sistema macroscópico es la parte del universo que no pertenece a él y puede interactuar con él. Se postula que *los sistemas intercambian con el entorno materia, energía e información*. Un sistema físico macroscópico está separado del exterior por una superficie cerrada real o imaginaria, llamada **pared** (o **paredes**).

Si un sistema macroscópico incluye a su vez varios sistemas macroscópicos, entonces a estos últimos se les llama **subsistemas** de aquel.

Se llama **puntos** de un sistema macroscópico a **subsistemas físicamente infinitesimales**, esto es, subsistemas que pueden ser considerados como macroscópicos, pero “suficientemente pequeños” como para ser considerados puntuales, en el mismo sentido en el que, por ejemplo, un cuerpo puede ser considerado puntual para la Mecánica. La posible división de un sistema en puntos depende, en consecuencia, del problema que se esté estudiando.

1.1. Descripciones del estado de un sistema macroscópico

Si un sistema es macroscópico, podemos tratar de abordar la descripción del estado de tres formas diferentes:

- **Descripción microscópica.** En esta descripción se utiliza en cada instante el mayor número de variables posible que permita el que se haya aceptado que existe un conjunto de entidades elementales que forman el sistema, construyendo así lo que se llama **modelo microscópico** del mismo. Si la descripción (el modelo) es clásica, esto supondría conocer la posición y estado de movimiento de todas y cada una de las partículas (átomos, moléculas, etc.) que lo integran; en el caso cuántico, se tendría que conocer el vector de estado del sistema asociado al conjunto completo de observables compatibles que lo describen. Obviamente, una descripción de este tipo es inabordable. A una descripción tal del estado (a cada modo diferente en que se encuentran las entidades elementales, para una situación global dada del sistema en promedio), se le llama **microestado**.
- **Descripción macroscópica.** Esta descripción consiste en caracterizar el estado del sistema mediante un reducido número de parámetros macroscópicos que representan la medida de las *propiedades de conjunto* (globales) del sistema. Contrariamente a la microscópica, esta descripción no formula ninguna hipótesis acerca de la estructura de

la materia. Este es el tipo de descripción que utiliza la Termodinámica del Equilibrio, y se denomina **macroestado**.

- **Descripción estadística o probabilística.** Tradicionalmente se ha tratado de abordar la descripción microscópica de un sistema macroscópico mediante consideraciones de tipo probabilístico o estadístico, tal como se pone de manifiesto en la Teoría Cinética y la Mecánica Estadística. Se ha pretendido obtener las leyes macroscópicas promediando las leyes microscópicas. Cada vez hay más autores que cuestionan este modo de proceder a la hora de fundamentar este tipo de descripciones. Para ellos, la Física Estadística es una teoría de sistemas de muchas partículas que funciona precisamente gracias a su carácter estadístico (E. T. Jaynes, 1957); y en la que *se infieren*, y no postulan, las probabilidades asociadas a los posibles microestados compatibles con un macroestado dado gracias a la Teoría de la Probabilidad y a unas pocas restricciones macroscópicas conocidas (pues sólo ellas ~~no~~ son susceptibles de medida). Este es el punto de vista que se tomará en este trabajo.

Conviene hacer ahora la siguiente observación. El considerar que en la descripción estadística las probabilidades se infieren cambia radicalmente el significado de este tratamiento, puesto que *solo si son conocidas las leyes macroscópicas, puede inferirse información* sobre el microestado del sistema. Se volverá sobre este punto en el capítulo 4.

1.2. Variables y sus tipos

En algunos estados de un sistema macroscópico es posible asignar **variables** (o **parámetros**) a las propiedades de conjunto.

I. P. Bazarov [2] clasifica las variables en dos tipos:

- **Variables externas** son aquellas que no están completamente determinadas por el propio sistema, sino que están definidas por el exterior. Por ejemplo, el volumen de un gas encerrado en un recipiente (que depende de las paredes del recipiente), la intensidad de campo eléctrico en un punto...
- **Variables internas** son aquellas que están determinadas por las interacciones internas del sistema. Por ejemplo, podemos mencionar el volumen de un sólido (que no depende, en condiciones normales, del volumen –paredes- del recipiente en el que se encuentra inmerso), la energía interna de un sistema (que se definirá después)...

Típicamente se suele diferenciar entre variables intensivas y extensivas:

- Se dice que una variable es **intensiva** si se puede definir en cada punto del sistema, careciendo de relación *directa* con su tamaño. Recuérdese que con “punto del sistema” no se quiere decir un punto geométrico, sino un subsistema físicamente infinitesimal del mismo. Ejemplos de variables intensivas son la presión, la densidad, la temperatura (que se definirá después)...

- Se dice que una variable es **extensiva** cuando el valor de dicha variable en el sistema es igual a la suma de los valores de dicha variable en cada uno de sus subsistemas, para cualquiera que sea la división en partes del sistema que se considere. Ejemplos de este tipo de variables son: el volumen, el momento magnético, la cantidad de sustancia...

Nótese que pueden existir variables que no sean ni intensivas ni extensivas. Tal es el caso, por ejemplo, del cuadrado del volumen, el cubo de la masa...

1.3. Tipos de interacciones y de paredes

Las interacciones entre un sistema macroscópico y su entorno o entre sus distintos puntos pueden clasificarse en tres:

- **Interacción mecánica.** Incluye aquellas interacciones diferentes del intercambio de materia y cuyo estudio puede ser llevado a cabo a nivel macroscópico por otras ramas de la Física diferentes de la Termodinámica, tales como la Mecánica, el Electromagnetismo, etc., y utilizando por tanto para dicho estudio *variables a nivel macroscópico*.
- **Interacción material.** Es aquella que se produce por el intercambio de materia.
- **Interacción térmica.** Engloba el resto de interacciones diferentes de la material y mecánica. Caracteriza, *a nivel macroscópico*, la información de la interacción que se ha perdido en el modelo mecánico y material debido a que la descripción se ha realizado en términos de propiedades de conjunto.

Cuando no hay interacción **neta** mecánica, térmica o material (del sistema con su entorno ni entre sus puntos) se dice que el sistema está en **equilibrio mecánico, térmico o material** respectivamente.

La interacción material debe referirse a diferentes entidades elementales que constituyan el sistema en estudio. Se llama **número de componentes** de un sistema al número mínimo de entidades elementales (especies químicas) diferentes necesarias para formar un sistema idéntico. En este sentido se habla de sistemas **monocomponentes** (un solo componente) y **multicomponentes** (varios componentes). A cada una de estas entidades elementales se le llama componente.

Las **paredes** se pueden clasificar en función de las interacciones que permiten (paredes permisivas) o prohíben (ligaduras o paredes prohibitivas):

- **Móviles** (permiten interacción mecánica) o **rígidas** (la prohíben).
- **Permeables** (permiten interacción material) o **impermeables** (la prohíben).
- **Diatérmanas** (permiten interacción térmica).
- **Adiabáticas** (prohíben interacción térmica y material).
- **Aislantes** (prohíben toda interacción).

Los sistemas macroscópicos también se pueden clasificar en función de sus paredes:

- **Abierto** (paredes permeables, móviles y diatérmicas).
- **Cerrado** (paredes impermeables, móviles y diatérmicas).
- **Térmicamente aislado o adiabáticamente aislado** (paredes adiabáticas y móviles).
- **Aislado** (paredes aislantes).

Capítulo 2

El equilibrio termodinámico

En el desarrollo histórico de la Termodinámica del Equilibrio y la formulación de sus principios fundamentales, ha jugado el papel central modo en que un sistema macroscópico evoluciona de un estado a otro (esto es, el proceso). No obstante, la Termodinámica del Equilibrio como teoría pura ignora por completo el proceso, siendo su problema básico (según H.B. Callen [4]) la *determinación del estado de equilibrio al que llegará un sistema aislado al suprimirse alguna de sus ligaduras internas*. Por tanto, resulta crucial la definición precisa de estado de equilibrio termodinámico.

El estado de equilibrio termodinámico en sentido estricto es un estado con muchas restricciones, de modo que se irán enunciando las condiciones de forma paulatina. A partir de ahora, con la palabra “equilibrio” se hará referencia a “equilibrio termodinámico”.

2.1. Condiciones primera y segunda de equilibrio

Los estados han de tener características cuantificables y medibles, y además estas cantidades asociadas no han de depender de cómo el sistema ha llegado a dicho estado y han de verificar unas determinadas condiciones de regularidad. Más precisamente:

1ª condición de equilibrio. *En un estado de equilibrio, a cada propiedad macroscópica se le puede asociar al menos una magnitud que depende únicamente de dicho estado (y no de cómo ha llegado a dicho estado, es decir, de su historia), a la que se llama **variable termodinámica**. Ha de tratarse de un estado **estacionario** (las variables termodinámicas han de ser independientes del tiempo), pero además debe existir **equilibrio mecánico, térmico y material**.*

Otra limitación que hay que introducir es la siguiente:

2ª condición de equilibrio. *Es necesario también que el estado pueda especificarse por un número **finito** de variables termodinámicas independientes, al que se llamará **número de grados de libertad** del sistema.*

Las variables independientes escogidas en cada caso se llaman **variables de estado del sistema**. Las demás se pueden poner en función de las anteriores y se denominan **funciones de estado**. Si un sistema tiene n grados de libertad, un estado de equilibrio de dicho sistema queda caracterizado por los valores x_1, \dots, x_n de sus n variables de estado en dicho estado. La n -upla (x_1, \dots, x_n) se identifica con un punto de \mathbb{R}^n , espacio al que se le llama **espacio termodinámico** asociado a dicho sistema. Obsérvese que a un mismo sistema se le pueden asociar distintos espacios termodinámicos, en función de las variables que se elijan para caracterizar los estados de equilibrio. Es importante señalar que en un espacio termodinámico solo se pueden representar estados de equilibrio.

2.1.1. Sistemas homogéneos, heterogéneos y compuestos

Las variables intensivas juegan un papel relevante en la estructura de un sistema en equilibrio. Según la 2ª condición de equilibrio ya enunciada, se deduce que esta estructura ha de ser lo suficientemente sencilla como para poder garantizar la finitud del número de grados de libertad. Es decir, un sistema, para estar en equilibrio, ha de responder a una de las siguientes **estructuras macroscópicas**:

1. Si el sistema es sin ligaduras internas (no contiene en su interior ninguna pared de tipo prohibitivo), entonces:
 - a. O bien todas las variables termodinámicas intensivas toman el mismo valor en todos los subsistemas del sistema, y, en particular, también en todos los puntos del sistema (en cuyo caso se llama **sistema homogéneo**);
 - b. o bien está formado por un número finito de subsistemas homogéneos, llamados **fases**, presentando alguna discontinuidad en *algunas* de las variables termodinámicas puntuales al pasar de unas fases a otras (en cuyo caso se habla de **sistema heterogéneo**).
2. Si el sistema es con ligaduras internas, entonces consiste en un sistema formado por un número finito de sistemas homogéneos y heterogéneos separados por paredes de tipo prohibitivo (en cuyo caso se dice que es un **sistema compuesto**).

2.1.2. Caracterización de las variables intensivas y extensivas en un sistema que satisface las dos primeras condiciones de equilibrio

Considérese un sistema homogéneo que satisface las dos primeras condiciones de equilibrio y dos variables termodinámicas, una intensiva i y otra extensiva e . Supóngase un estado de equilibrio en el que los valores de estas variables son respectivamente $i = i_0$ y $e = e_0$. Si se divide el sistema en q subsistemas iguales, en cada uno de ellos tendremos $i = i_0$ y $e = e_0 / q$. Si ahora se considera uno de estos subsistemas y se juntan p copias idénticas de ellos, se tendrá que $i = i_0$ y $e = (p/q)e_0$. Esta construcción será llamada “fracción p/q del

sistema". Como puede verse, en una fracción p/q del sistema, el valor de una variable intensiva es el mismo que en el sistema inicial, y el valor de una variable extensiva resulta una fracción p/q de su valor en el sistema inicial.

Supóngase que el estado del sistema viene determinado únicamente por variables de estado de tipo intensivo i_1, \dots, i_p y extensivo e_1, \dots, e_q . Sea dada una función de estado $X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q)$.

El estado de una fracción p/q del sistema será $(i_1, \dots, i_p, \frac{p}{q}e_1, \dots, \frac{p}{q}e_q)$. Entonces, si la función de estado X es extensiva

$$X\left(i_1, \dots, i_p, \frac{p}{q}e_1, \dots, \frac{p}{q}e_q\right) = \frac{p}{q}X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \quad (2.1)$$

y si es intensiva

$$X\left(i_1, \dots, i_p, \frac{p}{q}e_1, \dots, \frac{p}{q}e_q\right) = X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \quad (2.2)$$

Además, es fácil ver que las afirmaciones recíprocas de las anteriores son ciertas. En efecto, basta imaginar un sistema dividido en dos partes: una de ellas, una fracción $\}$ del sistema, y la otra una fracción $(1 - \})$. Si la variable verifica la ecuación (2.1), entonces

$$X(i_1, \dots, i_p, \}e_1, \dots, \}e_q) + X(i_1, \dots, i_p, [1 - \}]e_1, \dots, [1 - \}]e_q) = X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \quad (2.3)$$

y la variable es extensiva, mientras que si verifica la ecuación (2.2), entonces

$$X(i_1, \dots, i_p, \}e_1, \dots, \}e_q) = X(i_1, \dots, i_p, [1 - \}]e_1, \dots, [1 - \}]e_q) = X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \quad (2.4)$$

y se deduce que es intensiva.

Aceptando que las funciones matemáticas que ligan las funciones de estado a las variables de estado son suficientemente regulares (suelen suponerse tan regulares como sea necesario: continuas, diferenciables...), puede extenderse lo anterior también a factores reales positivos cualesquiera. Además, teniendo en cuenta que un sistema en equilibrio es, en definitiva, un conjunto de sistemas homogéneos, la extensión de las afirmaciones anteriores a un sistema en equilibrio cualquiera es inmediata. Es decir, se tendrá la siguiente proposición:

Sea una variable termodinámica X . Si el estado de un sistema que satisface las dos primeras condiciones de equilibrio viene determinado únicamente por variables de estado de tipo intensivo i_1, \dots, i_p y extensivo e_1, \dots, e_q , entonces:

- X es intensiva si y solo si, considerada como función de estado, es homogénea de grado cero respecto de las variables de estado extensivas:

$$X(i_1, \dots, i_p, \}e_1, \dots, \}e_q) = X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \quad (2.5)$$

- X es extensiva si y solo si, considerada como función de estado, es homogénea de grado uno respecto de las variables de estado extensivas:

$$X(i_1, \dots, i_p, \dots, e_1, \dots, e_q) = \sum_{j=1}^q e_j X(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \quad (2.6)$$

En particular, a las funciones de estado extensivas e intensivas de un sistema que satisfacen las dos primeras condiciones de equilibrio se les puede aplicar el teorema de Euler de las funciones homogéneas. Esto es:

$$f(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \text{ extensiva} \Rightarrow f(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) = \sum_{i=1}^q e_i \left(\frac{\partial f}{\partial e_i} \right)_{e_{j \neq i}} \quad (2.7)$$

$$f(i_1, \dots, i_p, e_1, \dots, e_q) \text{ intensiva} \Rightarrow 0 = \sum_{i=1}^q e_i \left(\frac{\partial f}{\partial e_i} \right)_{e_{j \neq i}} \quad (2.8)$$

Esto será de importancia más adelante.

2.2. Tercera condición de equilibrio

Las variables que en un sistema son extensivas, por su propia definición, hacen referencia a propiedades *no emergentes*. El papel de las variables extensivas en la Termodinámica del Equilibrio y la Física Estadística es fundamental, hasta el punto de que se introduce la siguiente condición:

3ª condición de equilibrio. *En un estado de equilibrio, todos los subsistemas (macroscópicos) en que pueda dividirse el sistema han de ser independientes. En otras palabras, el sistema ha de ser ideal para que su estado pueda ser considerado de equilibrio.*

La descripción de la cantidad de materia que hay en un sistema en equilibrio se hace en términos del número de **entidades elementales**, entendidas éstas como *unidades estructurales mínimas independientes de un componente dado*. Podría hablarse de un sistema macroscópico compuesto por una sola entidad elemental. Así pues, puede afirmarse que *los sistemas en equilibrio son conjuntos de entidades elementales*.

2.3. Trabajo termodinámico y cuarta condición de equilibrio

Las diferentes ramas de la física que permiten el estudio de la interacción mecánica pueden proporcionar expresiones del trabajo involucra dicha interacción. En Termodinámica del Equilibrio solamente se considera la parte que da cuenta de la variación del estado macroscópico del sistema, y no la que modifica su estado de movimiento como un todo o su energía potencial externa por estar bajo la acción de un campo externo. Esta parte se llama **trabajo termodinámico**, y es la que se considerará en lo que sigue.

De la 3ª condición de equilibrio se deduce que el trabajo intercambiado por el sistema ha de ser **aditivo** respecto de sus subsistemas constituyentes.

En cuanto al signo del trabajo, existen criterios según se considere el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno (criterio “egoísta”) o el realizado por el entorno sobre el sistema. La elección es según los gustos. Aquí se empleará el segundo criterio, que se traduce en lo siguiente: si dicho trabajo es negativo, se dice que el trabajo es **cedido por el sistema**, y si es positivo, se dice que es **absorbido o recibido por el sistema**

Para que el formalismo termodinámico sea aplicable es necesario exigir al sistema en cuestión una condición adicional.

4ª condición de equilibrio. A través de otras ramas de la Física, se puede evaluar el trabajo en un proceso físico idealizado en el que el sistema evoluciona de un estado a otro pasando por una sucesión continua de estados que satisfacen la 1ª condición de equilibrio. *Para que los estados de un sistema sean considerados de equilibrio, la diferencial del trabajo asociada a la posible interacción mecánica en este proceso idealizado ha de poder escribirse formalmente como:*

$$dW = \sum_{i=1}^k A_i da_i \quad (2.9)$$

donde:

- Las A_i son variables **intensivas**, que se llamarán **fuerzas generalizadas** (presión, campo magnético...). También reciben el nombre de variables **propiaamente intensivas**.
- Las a_i son variables **extensivas** que se llamarán **desplazamientos generalizados** (volumen, momento magnético...).
- k se llamará **número de tipos de trabajo que puede intercambiar el sistema**.

Cuando se satisface esta condición y el resto de las condiciones de equilibrio, las fuerzas y desplazamientos generalizados pasan a ser variables termodinámicas. Van “en parejas” cuyo producto tiene dimensiones de energía, por lo que reciben el nombre de variables **conjugadas respecto de la energía**.

Es fácil ver que, si el sistema satisface la 4ª condición de equilibrio, el trabajo en este proceso idealizado **es aditivo** con respecto de los subsistemas. Esta aditividad, como ya se ha señalado, es una condición necesaria para poder afirmar que los subsistemas son independientes, aunque no es suficiente.

Con estas cuatro condiciones el equilibrio queda completamente definido y solo queda establecer los principios y postulados obtenidos de generalizar los resultados experimentales.

Capítulo 3

Postulados de la Termodinámica del Equilibrio. Formalismo entrópico

3.1. Existencia del equilibrio. Principio General de la Termodinámica

Para garantizar la coherencia interna de la teoría en lo que a los estados de equilibrio termodinámico se refiere, se introduce [2] el llamado Principio General de la Termodinámica. Este principio, basado en la observación de la tendencia de los sistemas a llegar a una situación estable, garantiza que, en unas determinadas condiciones, se puede asegurar que un sistema susceptible de estar en equilibrio finalmente podrá alcanzar dicho equilibrio.

Principio general de la Termodinámica: *Supongamos un sistema que por sus características pueda alcanzar estados de equilibrio termodinámico (según las condiciones establecidas en el capítulo 2). Entonces ocurre que si está **aislado** y no se encuentra en equilibrio, tras un intervalo de tiempo finito y no nulo alcanzará un estado de equilibrio que no podrá abandonar a menos que deje de estar aislado.*

3.1.1. Comentarios adicionales a la definición de equilibrio

a) En primer lugar, dadas las restricciones impuestas a los estados de equilibrio, un sistema *no* puede ser un sistema termodinámico si verifica alguna de las siguientes condiciones:

- Si es microscópico. No se puede aplicar la Termodinámica a, por ejemplo, un átomo.
- Si es un sistema muy grande o infinito. Por un lado, las interacciones gravitatorias pueden ser suficientemente intensas como para que la independencia de los subsistemas deje de ser cierta; por otro, empiezan a manifestarse efectos relativistas (tanto de la teoría Especial como de la General), como la invalidez de la ley de acción y reacción.
- Si está en un campo externo que provoque que algunas de sus variables intensivas dependen de la posición que ocupa cada uno de sus puntos en el campo. Por ejemplo, la presión de un punto de un gas en un campo gravitatorio uniforme depende de la altura.
- Si sus propiedades dependen de su historia. No se puede aplicar, por ejemplo, a una pieza de material ferromagnético.

Es oportuno hacer la siguiente observación. Un sistema como el del ejemplo del gas en un campo gravitatorio uniforme, en el que las variables puntuales dependen de la posición, se suele llamar **sistema inhomogéneo**. Como bien se ha señalado, la Termodinámica como teoría pura no es una teoría de campos [3]. No obstante, en algunas ocasiones puede generalizarse hasta cierto punto el formalismo introduciendo esta dependencia explícitamente. Este es un caso particular de la llamada *hipótesis de equilibrio local*, que sirve para introducir el formalismo termodinámico en sistemas macroscópicos “no muy alejados” del equilibrio (Termodinámica Lineal del No Equilibrio).

b) Se ha definido el estado de equilibrio como un estado que satisface muchas condiciones. Es evidente que el estado de equilibrio es una idealización. Surge la pregunta entonces de que, en la realidad física, y teniendo un sistema que por sus características pueda alcanzar el equilibrio, *¿cuándo será válida una descripción basada en estados de equilibrio?*

El estudio de los sistemas físicos es esencialmente experimental y por ello la descripción que se haga de ellos se ha de adaptar a las propiedades que se quieran estudiar y a los tiempos característicos de los procesos físicos que tengan lugar durante el experimento. Así pues, se pueden diferenciar tres situaciones:

1. Cuando *los tiempos característicos de los procesos son muy cortos en comparación con los tiempos entre medidas* (como, por ejemplo, al variar el volumen de un recipiente en el que se encuentra un gas, ya que éste alcanza el equilibrio de nuevo enseguida), el sistema alcanza el equilibrio rápidamente y es posible considerar que se miden estados de equilibrio.
2. Cuando, en el otro extremo, *los tiempos característicos de los procesos son muy largos en comparación con los tiempos durante los que se mide* (como, por ejemplo, en un proceso de oxidación lenta), se puede considerar que las interacciones que sufre el sistema son despreciables y que las propiedades permanecen constantes. En otras palabras, se puede suponer que el sistema no abandona el equilibrio.
3. Entre estos dos casos está la situación intermedia en la que *ambos tiempos son del mismo orden*. En este caso, el sistema está esencialmente fuera del equilibrio y la Termodinámica del Equilibrio no es aplicable.

3.1.2. Procesos

Se denomina **proceso termodinámico** al paso de un sistema de un estado inicial de equilibrio a otro final de equilibrio. De entre los procesos que sirvieron para desarrollar la Termodinámica, juega un papel especialmente importante el **ciclo** o **proceso cíclico**, que es aquel en el que el estado inicial y el final coinciden. Un **proceso espontáneo** es aquel que se produce al eliminar una ligadura (esto es, al eliminar alguna pared que impida algún tipo de

interacción). El tiempo desde que se inicia el proceso espontáneo hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico de nuevo se llama **tiempo de relajación**.

El Principio General de la Termodinámica limita el modo en que un proceso puede tener lugar si se une con la primera condición de equilibrio. En efecto, dos consecuencias se derivan de la conjunción de estas dos condiciones:

- **Un sistema en equilibrio termodinámico no puede salir de él si no interacciona con el entorno.** Esto es debido a que si pudiera salir sin interacción con el entorno, entonces un sistema aislado podría salir del estado de equilibrio sin dejar de estar aislado, lo que va contra el Principio General de la Termodinámica.
- **No son posibles procesos reales en los que todos los estados intermedios son de equilibrio termodinámico.** En efecto, supóngase que se tiene un sistema en equilibrio termodinámico. Para que pase a un nuevo estado es necesario que interactúe con el entorno de algún modo (como acabamos de deducir del Principio General de la Termodinámica), saliendo así del equilibrio termodinámico. Cuando cesa la interacción, ha de pasar un cierto intervalo de tiempo hasta que alcance de nuevo el equilibrio termodinámico, suponiendo que en ese tiempo no vuelve a interactuar con el entorno.

Aun teniendo en mente la limitación que impone esta segunda consecuencia, se introduce el concepto de **proceso cuasiestático**, consistente en una curva en uno de los espacios termodinámicos que se pueden asociar al sistema. Físicamente, esto quiere decir que en el paso de un estado inicial a otro final, el sistema sigue una sucesión continua de estados de equilibrio, todos pertenecientes a una curva dada. No se trata de procesos reales, sino de idealizaciones, ya que si el sistema, realizando un proceso, pasara por todos los estados de equilibrio intermedios, estaría realizando un proceso sin salir del equilibrio, lo que va contra el Principio General de la Termodinámica.

Incluso siendo irreales, se trata de buenas aproximaciones cuando las interacciones del sistema “apenas perturban el equilibrio”, realizándose de “modo lento”. Más concretamente, un proceso puede aproximarse satisfactoriamente por uno cuasiestático cuando la velocidad media de variación de las magnitudes termodinámicas es mucho menor que la velocidad de variación de éstas correspondiente al proceso espontáneo de relajación.

Los procesos cuasiestáticos sirven, entre otras cosas, para evaluar procesos que pueden aproximarse a ellos según la anterior regla. Los procesos reales, en contraposición a los cuasiestáticos, también se les llama **procesos no estáticos**. En los procesos no estáticos, solo se puede representar en el espacio termodinámico los estados inicial y final.

Considérese un sistema en equilibrio cualquiera, y un proceso cuasiestático (una curva x en un espacio termodinámico) entre dos estados. Se define el **trabajo en dicho proceso cuasiestático** como el trabajo evaluado entre esos dos estados suponiendo dos condiciones:

1. Que el sistema se encuentra constantemente en estado de equilibrio.

2. Que todos los estados intermedios pertenecen a x .

Debido a su definición, el trabajo cuasiestático resulta ser una integral de línea a lo largo de x en el espacio termodinámico del sistema:

$$W_x = \int_x u W \quad (3.1)$$

3.2. Los principios de la Termodinámica

A lo largo del desarrollo histórico de la Termodinámica, se han ido estableciendo unos postulados, procedentes de la aceptación de hechos experimentales reiterados, que se denominan los Principios de la Termodinámica.

3.2.1. Principio cero

El primero de los principios recibe el nombre de Principio Cero, porque fue establecido después del Primer Principio, pero es anterior a él lógicamente. Se puede enunciar así:

*Principio Cero. Existe una variable termodinámica intensiva que toma valores en sistemas sin ligaduras adiabáticas internas y que se llama **temperatura empírica**, que cumple la siguiente propiedad: dados dos sistemas termodinámicos sin ligaduras adiabáticas internas, aislados del entorno, separados por una pared diatérmica, rígida e impermeable, se verifica que éstos no interaccionan térmicamente si y solo si tienen igual temperatura.*

Tras enunciar este postulado, restaría describir el modo de medir la temperatura empírica. No obstante, se seguirá en adelante un punto de vista teórico.

3.2.2. Primer Principio. Calor

La formulación que se acepta actualmente hoy en día es la debida a M. Born (1921). De forma un poco detallada, puede enunciarse como sigue.

*Primer Principio. Todo par de estados de equilibrio de un sistema puede conectarse por un proceso adiabático (en el que únicamente hay interacción mecánica con el entorno). Además, existe una variable termodinámica extensiva que se llama **energía interna** y se representa por U , que cumple la siguiente propiedad: en todo proceso adiabático (real o cuasiestático), la variación de la energía interna del sistema coincide con el trabajo intercambiado.*

Conviene aclarar el significado de la primera afirmación del Primer Principio. La posibilidad de conectar dos estados adiabáticamente quiere decir que dados dos estados de equilibrio A y B , o bien es posible el proceso adiabático $A \rightarrow B$, o bien lo es el $B \rightarrow A$, o bien lo son ambos.

Se define el **calor** asociado a la interacción de un sistema *cerrado* en equilibrio como la diferencia entre el cambio de su energía interna y el trabajo intercambiado:

$$Q = \Delta U - W \quad (3.2)$$

El calor es interpretable como la energía intercambiada debido a la interacción térmica de un sistema cerrado. Se dice que el calor es absorbido o cedido por el sistema en el mismo sentido que se dice para el trabajo. Debido a la extensividad de la energía interna y a la aditividad del trabajo, el calor también es **aditivo** respecto de los subsistemas constituyentes.

El **calor en un proceso cuasiestático** de un sistema cerrado se define como

$$Q_x = \Delta U - W_x = \int_x (dU - uW) \quad (3.3)$$

donde $uQ \equiv dU - uW$ recibe el nombre de **diferencial del calor**.

3.2.3. Segundo Principio

El Primer Principio afirma que dos estados de equilibrio siempre se pueden conectar adiabáticamente. Ahora bien, no establece qué características puede tener el proceso que los conecta. Esta incompletitud queda resuelta con el Segundo Principio.

*Segundo Principio. Existe una variable termodinámica extensiva, que se llama **entropía** y se representa por S , que cumple las siguientes propiedades:*

- *Para un sistema cerrado sin ligaduras adiabáticas internas $dS = \frac{uQ}{T}$, donde T es una variable termodinámica (intensiva) que solo depende de la temperatura empírica, a la que se llama **temperatura absoluta**.*
- *En todo proceso adiabático la entropía no puede disminuir. O, dicho de otro modo, el sentido en el que dos estados de equilibrio se pueden conectar adiabáticamente es tal que la entropía no disminuye en dicho proceso.*

3.2.4. Tercer Principio

El Tercer Principio no es necesario para el desarrollo del formalismo de la Termodinámica del Equilibrio, pero resulta esencial en tanto que completa la definición termodinámica de entropía y fija ciertas propiedades del sistema en el límite de temperatura absoluta nula.

Tercer Principio. No es posible un estado de equilibrio de un sistema sin ligaduras adiabáticas internas con temperatura absoluta nula. En este límite, una sustancia pura y cristalina verifica que $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Este principio tiene una importancia histórica especial. La falta de consistencia de la Mecánica Estadística clásica con él fue uno de los desencadenantes principales del nacimiento de la Mecánica Cuántica.

3.3. Los postulados adicionales de Callen

Para completar la base del formalismo termodinámico, se introducen unos postulados adicionales debidos a H. B. Callen [3, 4] y que permiten resolver el que él llamó el problema básico de la Termodinámica, que ya fue comentado en el epígrafe 1.2.

En primer lugar, supóngase un sistema homogéneo en equilibrio, de componentes $1, 2, \dots, r$. Se llaman **variables naturales de la entropía del sistema homogéneo** al conjunto formado por la energía interna U , los desplazamientos generalizados a_1, \dots, a_k y el número de entidades elementales de cada componente N_1, \dots, N_r . Puede extenderse esta definición llamando **variables naturales de la entropía de un sistema en equilibrio cualquiera** al conjunto formado por las variables naturales de la entropía de cada uno de los subsistemas homogéneos que lo forman.

El primer postulado adicional debido a Callen permite establecer las variables que caracterizan el equilibrio.

Postulado de estado. El estado de equilibrio de un sistema queda determinado por las variables naturales de la entropía. En general no son independientes, aunque para un único sistema homogéneo sí lo son.

Este es el momento de establecer el postulado que resuelve el problema básico de la Termodinámica, y que permite, además, establecer una relación conceptual clara entre la entropía termodinámica y la ignorancia de una distribución de probabilidad, como se verá más adelante.

Postulado de entropía máxima. Al eliminarse alguna ligadura interna de un sistema aislado en equilibrio, éste evoluciona hacia un nuevo estado de equilibrio caracterizado por la siguiente propiedad: los valores que toman las variables naturales de la entropía (extensivas) son aquellos que hacen que la entropía tome el valor máximo compatible con las restantes ligaduras.

Conviene aclarar que en el postulado anterior se entiende también por ligadura interna algún elemento que impida reacciones químicas.

Con el postulado de entropía máxima se puede afirmar que **mientras los sistemas intercambian materia y energía con el entorno se estructuran (evolucionan) de acuerdo a su entropía.**

3.4. Formalismo termodinámico entrópico

El formalismo que se va a presentar es el de la representación entrópica, en oposición a la representación energética más usual, por dos motivos fundamentales:

1. La representación entrópica utiliza la entropía como función de estado, no como variable de estado. De esta forma, se escribe lo desconocido (la entropía) en función de lo conocido.
2. La magnitud que conecta la descripción macroscópica con la microscópica en Física Estadística es la entropía, no la energía. A partir de la Física Estadística, en general, para un modelo de sistema en equilibrio se puede encontrar la ecuación fundamental (que se introducirá enseguida). Para el caso de un sistema homogéneo simple (tal que $uW = -pdV$) y monocomponente, ésta es $S = S(U, V, N)$. Pero esta relación no siempre es invertible, esto es, no siempre puede escribirse $U = U(S, V, N)$. En efecto, como se verá enseguida (ecuación (3.6)), la temperatura absoluta viene dada por $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N}$; se puede demostrar que un sistema con energía acotada superiormente puede tener temperaturas positivas y negativas, dando lugar efectivamente a que la ecuación fundamental no es invertible.

3.4.1. Ecuaciones fundamentales de la representación entrópica

Supóngase un **sistema homogéneo**. Si el sistema es cerrado ($N_p = cte$ con $p = 1, \dots, r$), se sabe (por el Segundo Principio) que:

$$dS = \frac{uQ}{T} = \frac{dU - uW}{T} = \frac{1}{T}dU - \sum_{i=1}^k \frac{A_i}{T}da_i \quad (3.4)$$

Ahora bien, en general, la diferencial de la entropía, como función de estado $S = S(U, a_i, N_p)$, viene dada por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, a_i, N_j} dU + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{U, a_{j \neq i}, N_p} da_i + \sum_{p=1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial N_p}\right)_{U, a_i, N_{q \neq p}} dN_p \quad (3.5)$$

Por tanto, se puede identificar:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, a_i, N_j} \quad (\text{Ecuación Energética de Estado, EEE}) \quad (3.6)$$

$$-\frac{A_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{U, a_{j \neq i}, N_p} \quad (\text{Ecuación Térmica } i\text{-ésima de Estado, ETE}) \quad (3.7)$$

y definir el **potencial químico del componente p-ésimo** \sim_p como:

$$-\frac{\tilde{p}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_p} \right)_{U, a_i, N_{q \neq p}} \quad (\text{Ecuación Material } p\text{-ésima de Estado, EME}) \quad (3.8)$$

Así pues, se tiene que:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{i=1}^k \frac{A_i}{T} da_i - \sum_{p=1}^r \frac{\tilde{p}}{T} dN_p \quad (\text{Ecuación de Gibbs}) \quad (3.9)$$

Las variables de los pares $\left(\frac{1}{T}, U \right)$, $\left(-\frac{A_i}{T}, V \right)$ y $\left(-\frac{\tilde{p}}{T}, N \right)$ se llaman **conjugadas respecto de la entropía**.

Como $S = S(U, a_i, N_p)$ es extensiva, es función homogénea de grado 1 de las variables de estado extensivas, y por el teorema de Euler de las funciones homogéneas:

$$S = \frac{1}{T} U - \sum_{i=1}^k \frac{A_i}{T} a_i - \sum_{p=1}^r \frac{\tilde{p}}{T} N_p \quad (\text{Ecuación de Euler}) \quad (3.10)$$

Diferenciando la ecuación de Euler y combinándola la ecuación de Gibbs se obtiene:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{i=1}^k a_i d\left(-\frac{A_i}{T}\right) + \sum_{p=1}^r N_p d\left(-\frac{\tilde{p}}{T}\right) = 0 \quad (\text{Ecuación de Gibbs-Duhem}) \quad (3.11)$$

La ecuación de Gibbs-Duhem muestra que *en el equilibrio, las variables de estado intensivas no son independientes*.

Usando la ecuación de Euler, se ve que el conocimiento de las ecuaciones de estado (EEE, ETEs y EMEs) del sistema es equivalente al de la *ecuación fundamental del sistema* $S = S(U, a_i, N_p)$. Las ecuaciones de estado, o bien la ecuación fundamental, son relaciones que la Termodinámica no puede obtener, y proceden o bien de datos experimentales o bien de aplicar la Física Estadística a un modelo.

Esto se generaliza [3, 4] al caso de un **sistema cualquiera sin ligaduras adiabáticas internas** (esta condición se exige para que tenga definida una temperatura) del modo siguiente. En este caso, el estado queda determinado especificando la energía interna $U \equiv X_0$, con variable intensiva conjugada $1/T \equiv Y_0$, y una serie de variables extensivas X_1, X_2, \dots, X_R (que se supone se toman ya independientes) con variables intensivas conjugadas Y_1, Y_2, \dots, Y_R . Las relaciones anteriores se escriben en la forma compacta:

$$\text{Ecuación fundamental:} \quad S = S(X_0, X_1, \dots, X_R) \quad (3.12)$$

$$\text{Ecuación de Gibbs:} \quad dS = \sum_{n=0}^R Y_n dX_n \quad (3.13)$$

$$\text{Ecuación de Euler:} \quad S = \sum_{n=0}^R Y_n X_n \quad (3.14)$$

$$\text{Ecuación de Gibbs-Duhem:} \quad \sum_{n=0}^R X_n dY_n = 0 \quad (3.15)$$

$$\text{Ecuaciones de estado:} \quad Y_n = \left(\frac{\partial S}{\partial X_n} \right)_{X_q \neq n} \quad (3.16)$$

3.4.2. La entropía en función de sus variables naturales como potencial termodinámico

Hasta ahora, se han ido introduciendo todas las definiciones y conceptos básicos de la Termodinámica del Equilibrio. Esto se ha hecho así simplemente porque tanto el significado de estos términos como el orden en que se introducen varían de unos textos a otros, y se hace necesario establecer el criterio que se usa en este trabajo. No obstante, no se hará un tratamiento detallado de los coeficientes calorimétricos y térmicos (cuyas definiciones son las mismas en los distintos textos) ni de las condiciones de equilibrio mutuo y estabilidad (ya que no serán usadas para este trabajo).

No obstante, sí que merece la pena resaltar el concepto de potencial termodinámico. En el anterior apartado se ha visto que conocida la ecuación fundamental $S = S(X_0, X_1, \dots, X_R)$ se pueden calcular las distintas ecuaciones de estado del sistema. De éstas, a su vez, se pueden deducir los diferentes coeficientes calorimétricos y térmicos (las “funciones respuesta”). En definitiva, el conocimiento de la ecuación fundamental implica saber todas las propiedades termodinámicas del sistema. Por eso se dice que **la entropía en función de sus variables naturales es un potencial termodinámico**.

3.4.3. Variables usadas en el formalismo termodinámico entrópico

La aplicación del formalismo termodinámico a un sistema en equilibrio restringe las variables de estado y funciones de estado que se utilizan a:

- **Las variables extensivas.** Abusando del lenguaje, normalmente uno con “las variables extensivas” se refiere a las variables naturales de la entropía, y, por extensión, a la propia entropía.
- **Las variables intensivas.** También, abusando del lenguaje, normalmente uno se quiere referir a las conjugadas de las extensivas respecto de la energía o respecto de la entropía. Aquí con este término se hará referencia a las conjugadas de las extensivas respecto de la entropía.

Una diferencia fundamental entre ambos tipos de variables es que *las extensivas tienen su equivalente a nivel microscópico, mientras que las intensivas, en general, no la tienen.*

Considérese un sistema sin ligaduras adiabáticas internas. En lugar de utilizar las variables extensivas X_0, X_1, \dots, X_R para caracterizar el estado, se puede usar cualquier combinación de $R+1$ variables entre éstas y las intensivas conjugadas $Y_0, Y_1, Y_2, \dots, Y_R$. No obstante, S solo es un potencial termodinámico expresado en función de X_0, X_1, \dots, X_R . Se hace necesaria entonces una transformación que, aplicada a la entropía, proporcione un potencial termodinámico en términos de otras variables. Ésta es la bien conocida transformación de Legendre, que permite obtener nuevas funciones sin perder la información contenida en la ecuación fundamental.

La transformada de Legendre de la entropía (como potencial termodinámico) respecto de $h+1$ variables, $0 \leq h \leq R$, está dada por:

$$J_h \equiv S - \sum_{n=0}^h X_n \left(\frac{\partial S}{\partial X_n} \right)_{X_{q \neq n}} = S - \sum_{n=0}^h Y_n X_n \quad (3.17)$$

Las ecuaciones características de la *representación* resultante del sistema son:

$$\text{Ecuación fundamental:} \quad J_h = J_h(Y_0, \dots, Y_h, X_{h+1}, \dots, X_R) \quad (3.18)$$

$$\text{Ecuación de Gibbs:} \quad dJ_h = - \sum_{n=0}^h X_n dY_n + \sum_{n=h+1}^R Y_n dX_n \quad (3.19)$$

$$\text{Ecuación de Euler:} \quad J_h = \sum_{n=h+1}^R Y_n X_n \quad (3.20)$$

$$\text{Ecuación de Gibbs-Duhem:} \quad \sum_{n=0}^R X_n dY_n = 0 \quad (3.21)$$

$$\text{Ecuaciones de estado:} \quad \begin{cases} -X_j = \left(\frac{\partial J_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} & , \quad 0 \leq j \leq h \\ Y_j = \left(\frac{\partial J_h}{\partial X_j} \right)_{Y_p, X_{q \neq j}} & , \quad h+1 \leq j \leq R \end{cases} \quad (3.22)$$

Las variables $Y_0, \dots, Y_h, X_{h+1}, \dots, X_R$ se denominan **variables naturales del potencial termodinámico** J_h . Estos potenciales se suelen llamar **funciones de Massieu-Planck**, aunque los símbolos utilizados para representarlas no están del todo estandarizados.

Conviene hacer el siguiente comentario. En las ecuaciones anteriores se ha supuesto implícitamente que la primera variable respecto de la que se hace la transformada de Legendre es la energía interna, reemplazando ésta por la temperatura. Para justificar esta elección, considérese el caso del sistema homogéneo; en él se ha visto que las variables intensivas son cocientes de fuerzas generalizadas y la temperatura. No está del todo claro cómo podría fijarse

una variable intensiva sin fijar la temperatura, ya que lo que se controla generalmente son por separado las fuerzas generalizadas y la temperatura. Ésta es la razón de que se haya considerado que cuando hay variables intensivas fijadas también lo está la temperatura.

Nótese que *la ecuación de Gibbs-Duhem es la misma en cualquier representación*. La ecuación de Gibbs-Duhem coincide con la ecuación de Gibbs cuando se han eliminado por transformación de Legendre todas las variables extensivas (obteniendo un potencial termodinámico idénticamente nulo, según (3.17)). Puede decirse que la ecuación de Gibbs-Duhem es la ecuación central de todo el formalismo termodinámico entrópico.

Puede construirse una formulación equivalente de la termodinámica si se cambian el postulado de estado y el postulado de entropía máxima por los siguientes:

Postulado h de estado. El estado de equilibrio de un sistema queda determinado por las variables naturales de J_h . En general no son independientes, aunque para un único sistema homogéneo sí lo son.

Postulado de potencial termodinámico máximo. Al eliminarse alguna ligadura interna de un sistema en equilibrio en contacto con un sistema con las variables intensivas Y_0, \dots, Y_h fijas, éste evoluciona hacia un nuevo estado de equilibrio caracterizado por la siguiente propiedad: los valores que toman las variables extensivas de entre las variables naturales de J_h son aquellos que hacen que J_h tome el valor máximo compatible con las restantes ligaduras.

La equivalencia de este último postulado con el de entropía máxima se demuestra con el estudio del sistema aislado compuesto por el sistema en equilibrio y el que está en contacto con él con las variables intensivas Y_0, \dots, Y_h fijas.

Un estudio más detallado del formalismo termodinámico puede encontrarse en [3] y [4].

Capítulo 4

El método de Entropía Máxima y su aplicación a la Física Estadística

4.1. Puntos de vista en Teoría de la Probabilidad

El problema de la asignación de probabilidades en los casos en los que hay muy poca información disponible es tan antiguo como la Teoría de la Probabilidad. Para analizarlo en profundidad, se debe reconocer el hecho de que la Teoría de la Probabilidad se ha desarrollado en dos diferentes direcciones en cuanto a sus fundamentos [5–8].

El **punto de vista objetivo** considera la probabilidad de un suceso como una *propiedad objetiva del propio evento*, verificable en experimentos mediante la observación de frecuencias relativas. Cuando un objetivista calcula una distribución de probabilidad, cree que hace predicciones que son, en principio, verificables al detalle, como las que hace la Mecánica Clásica. Una distribución de probabilidad es buena desde el punto de vista objetivo cuando representa correctamente las fluctuaciones observables de la variable aleatoria.

Por otro lado, el **punto de vista subjetivo** mira las probabilidades como *expresiones de la ignorancia humana*; la probabilidad de un evento es simplemente una expresión formal de la esperanza de que un suceso ocurra, basada en cualquier información disponible. Para el subjetivista, el fin de la Teoría de la Probabilidad es servir de herramienta para sacar conclusiones plausibles en casos en los que no hay suficiente información para obtener conclusiones seguras; por tanto, no se espera una verificación detallada. Una distribución de probabilidad es buena desde el punto de vista subjetivo cuando representa correctamente el estado de conocimiento que se tiene del valor de la variable aleatoria.

Aunque las teorías basadas en los puntos de vista objetivo y subjetivo son matemáticamente idénticas, los conceptos que subyacen no lo son. En los problemas estadísticos que se presentan en física, ambos puntos de vista son necesarios [5–8].

4.2. La descripción estadística

De acuerdo con algún modelo microscópico elaborado para el sistema macroscópico en estudio, éste puede tener una serie de microestados A_i (que se supondrá que forman un conjunto discreto). Estos microestados estarán caracterizados por valores bien definidos de la variables que tienen sentido a ambos niveles (macroscópico y microscópico). Se pretende construir una descripción incompleta del estado del sistema, denominada **descripción estadística**, que consiste en la asignación de una probabilidad p_i a cada A_i , que dependerá de la información de la que se disponga (representada por el macroestado).

El problema que se plantea es: ¿cuál es la distribución de probabilidad más adecuada compatible con la información disponible? En la formulación de esta pregunta, se está adoptando necesariamente el *punto de vista subjetivo* de la Teoría de la Probabilidad [5–8]. En el siguiente apartado se introduce la ignorancia de una distribución de probabilidad [3, 5–8, 16], que permite abordar el problema de la asignación de probabilidades de una forma bastante general.

4.3. La función ignorancia de una distribución de probabilidad

Se procederá ahora a definir con precisión la ignorancia de una distribución de probabilidad y a obtener su expresión matemática. Sea dada una *distribución finita de probabilidades*:

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & A_2 & \dots & A_i & \dots & A_\Omega \\ p_1 & p_2 & \dots & p_i & \dots & p_\Omega \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

donde $\{A_i\} = \{A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_\Omega\}$ es un conjunto *completo* (es decir, $\sum_{i=1}^{\Omega} p_i = 1$) de sucesos *mutuamente exclusivos* (esto es, si se da uno de ellos no se dan los demás) y p_i es la probabilidad del suceso A_i . Llamaremos **ignorancia de la distribución** A a una función de las probabilidades $I(A) \equiv I(p_1, \dots, p_\Omega)$ tal que:

1. Es continua.
2. Es máxima si todos los sucesos son equiprobables (y por tanto sus probabilidades son iguales a $1/\Omega$).
3. La ignorancia de la distribución es igual a la de otra distribución igual a la que se haya añadido un suceso imposible con probabilidad nula.

4. Si B es otra distribución finita e $I(B/A_i)$ es la ignorancia de B cuando se da el suceso A_i posible (tal que $p_i \neq 0$) de la distribución A , la ignorancia de la distribución AB (cuyos sucesos son las intersecciones $A_i \cap B_i$) es

$$I(AB) = I(A) + \sum_{\substack{i=1 \\ p_i \neq 0}}^{\Omega} p_i I(B/A_i) \quad (4.2)$$

de modo que si las distribuciones A y B son independientes, en cuyo caso $I(B/A_i) = I(B)$ (pues la ignorancia de B no dependerá del conocimiento de A), será

$$I(AB) = I(A) + I(B) \quad (4.3)$$

5. La ignorancia de A es nula si $\Omega = 1$ (si hay un único suceso).

Se trata ahora de deducir la forma de esta función ignorancia.

a) Sea $L(\Omega)$ la ignorancia equiprobable de la distribución A :

$$L(\Omega) \equiv I\left(\underbrace{\frac{1}{\Omega}, \dots, \frac{1}{\Omega}}_{\Omega}\right)$$

Por la propiedad 3 de la función ignorancia:

$$I\left(\underbrace{\frac{1}{\Omega}, \dots, \frac{1}{\Omega}}_{\Omega}\right) = I\left(\underbrace{\frac{1}{\Omega}, \dots, \frac{1}{\Omega}}_{\Omega}, 0\right)$$

y por la propiedad 2:

$$I\left(\underbrace{\frac{1}{\Omega}, \dots, \frac{1}{\Omega}}_{\Omega}, 0\right) < I\left(\underbrace{\frac{1}{\Omega+1}, \dots, \frac{1}{\Omega+1}}_{\Omega+1}\right)$$

Por tanto, $L(\Omega) < L(\Omega + 1)$, es decir, L es una función creciente.

b) Considérense ahora r distribuciones independientes $A^{(j)}$, cada una con Ω sucesos equiprobables. Por la propiedad 4:

$$I(A^{(1)}A^{(2)} \dots A^{(r)}) = \sum_{j=1}^r I(A^{(j)}) = \sum_{j=1}^r L(\Omega) = rL(\Omega)$$

Pero la distribución $A^{(1)}A^{(2)} \dots A^{(r)}$ está constituida por Ω^r sucesos igualmente probables, de modo que

$$I(A^{(1)}A^{(2)} \dots A^{(r)}) = L(\Omega^r)$$

Por tanto:

$$L(\Omega^r) = rL(\Omega)$$

c) Sean ahora s, m, n números enteros positivos, con $m, n > 1$ y sea r tal que

$$n^r \leq m^s \leq n^{r+1}$$

Por un lado se tiene

$$\ln n^r \leq \ln m^s \leq \ln n^{r+1} \Rightarrow r \ln n \leq s \ln m \leq (r+1) \ln n \Rightarrow \frac{r}{s} \leq \frac{\ln m}{\ln n} \leq \frac{r}{s} + \frac{1}{s}$$

y por otro, usando las propiedades encontradas para $L(n)$:

$$L(n^r) \leq L(m^s) \leq L(n^{r+1}) \Rightarrow rL(n) \leq sL(m) \leq (r+1)L(n) \Rightarrow \frac{r}{s} \leq \frac{L(m)}{L(n)} \leq \frac{r}{s} + \frac{1}{s}$$

Tanto $\frac{\ln m}{\ln n}$ como $\frac{L(m)}{L(n)}$ están comprendidos entre $\frac{r}{s}$ y $\frac{r}{s} + \frac{1}{s}$, por lo que:

$$\left| \frac{L(m)}{L(n)} - \frac{\ln m}{\ln n} \right| \leq \frac{1}{s}$$

Como s es arbitrario:

$$\frac{L(m)}{L(n)} = \frac{\ln m}{\ln n} \Rightarrow \frac{L(m)}{\ln m} = \frac{L(n)}{\ln n} \equiv k$$

Es decir, en el caso equiprobable con $\Omega > 1$, la función ignorancia tiene la forma:

$$L(\Omega) = k \ln \Omega \quad (4.4)$$

Esta fórmula cuadra con la propiedad 5, de modo que se puede considerar válida para cualquier valor entero positivo de Ω .

d) Si las probabilidades p_i son números racionales, es decir, pueden escribirse como cociente de dos números enteros $p_i = \frac{q_i}{q}$ (donde q es el mínimo común múltiplo de los denominadores de todas las p_i), entonces, como su suma es la unidad, ha de ser:

$$\sum_{i=1}^{\Omega} q_i = q \sum_{i=1}^{\Omega} p_i = q$$

Sea ahora B una distribución finita dependiente de la distribución A y constituida por Ω conjuntos de sucesos tales que, si se da el suceso A_i , en el grupo i hay q_i sucesos equiprobables y todos los demás sucesos de B tienen probabilidad nula. La ignorancia de B cuando se da el suceso posible A_i será:

$$I(B / A_i) = I\left(0, \dots, 0, \underbrace{\frac{1}{q_i}, \dots, \frac{1}{q_i}}_{q_i}, 0, \dots, 0\right) = I\left(\underbrace{\frac{1}{q_i}, \dots, \frac{1}{q_i}}_{q_i}\right) = L(q_i) = k \ln q_i = k \ln(q p_i) = k \ln q + k \ln p_i$$

Por tanto, en virtud de la propiedad 4:

$$I(AB) = I(A) + k \sum_{\substack{i=1 \\ p_i \neq 0}}^{\Omega} p_i \ln q + k \sum_{\substack{i=1 \\ p_i \neq 0}}^{\Omega} p_i \ln p_i = I(A) + k \ln q + k \sum_{\substack{i=1 \\ p_i \neq 0}}^{\Omega} p_i \ln p_i$$

Por otro lado, la probabilidad del suceso $A_i \cap B_l$ de la distribución producto será $p(A_i \cap B_l) = p_i \cdot p(B_l / A_i)$, donde:

$$p(B_l / A_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } l \text{ no es del conjunto } i \Rightarrow p(A_i \cap B_l) = 0 \\ \frac{1}{q_i} & \text{si } l \text{ es del conjunto } i \Rightarrow p(A_i \cap B_l) = p_i \frac{1}{q_i} = \frac{1}{q} \end{cases}$$

lo que lleva a:

$$I(AB) = L(q) = k \ln q$$

Igualando las dos expresiones obtenidas para $I(AB)$, se encuentra:

$$I(A) = -k \sum_{\substack{i=1 \\ p_i \neq 0}}^{\Omega} p_i \ln p_i \quad (4.5)$$

Esta fórmula, que ha sido obtenida para cuando las probabilidades son números racionales, es válida para cualesquiera probabilidades reales, debido a la propiedad 1 de continuidad de la función ignorancia. Además, dado que $\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = 0$, se suele aceptar que

$$p_i \ln p_i = 0 \quad \text{cuando } p_i = 0 \quad (4.6)$$

escribiéndose entonces la ignorancia como:

$$I(A) = -k \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i \quad (4.7)$$

Ocurre a menudo que las distribuciones de probabilidad que hay que considerar en Física Estadística no son finitas, sino infinitas numerables. Para estas distribuciones, se define, por extensión, la función ignorancia por la misma expresión que para las distribuciones finitas (se supondrá que la distribución es tal que la suma, que ahora es una serie, converge). La ignorancia verifica todas las propiedades del caso finito, salvo, obviamente, la propiedad 2, que carece de sentido. Se escribirá, por tanto, para una distribución o bien finita o bien numerable:

$$\boxed{I(A) = -k \sum_i p_i \ln p_i} \quad (4.8)$$

Como último comentario, es posible extender la definición de la función ignorancia a distribuciones continuas de probabilidad. El caso continuo tiene ciertos matices adicionales, y no se hará aquí.

4.4. Los postulados de la Física Estadística del equilibrio

Supóngase un sistema en equilibrio termodinámico descrito estadísticamente por la distribución de probabilidad discreta:

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & A_2 & \dots & A_i & \dots \\ p_1 & p_2 & \dots & p_i & \dots \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

donde los microestados A_i corresponden a un *modelo* determinado. El método de la Física Estadística queda determinado por tres postulados, que se encargan de dos tareas. La primera es inferir la forma funcional de la distribución de probabilidad menos sesgada compatible con la información disponible (esto es, con el macroestado). En segundo lugar, ante la imposibilidad de resolver exactamente las ecuaciones a las que lleva el proceso de inferencia anterior en los sistemas con un elevado número de microestados, se procede a relacionar las ecuaciones estadísticas con las ecuaciones macroscópicas termodinámicas a través de la entropía y la ignorancia. En este sentido, *solo si son conocidas las leyes macroscópicas puede obtenerse información (estadística) del microestado del sistema.*

4.4.1. Postulado de máxima ignorancia

El primer postulado de la Física Estadística no es, en realidad, un postulado físico. Se trata en realidad de la aplicación del concepto de ignorancia de una distribución de probabilidad a *inferir probabilidades desconocidas*, buscando que éstas formen la distribución menos sesgada a partir de la información conocida [5–8].

Postulado de máxima ignorancia. Los valores de las probabilidades de los microestados son aquellos que hacen que la ignorancia de la distribución sea la máxima compatible con la información macroscópica.

El postulado puede considerarse una generalización del *principio de razón insuficiente* de Laplace, según el cual en caso de que no haya ninguna información disponible deben asignarse iguales probabilidades a todos los sucesos. En efecto, se verá más adelante que cuando no hay información el postulado de máxima ignorancia coincide con el principio de razón insuficiente.

4.4.2. La información macroscópica

Surge ahora la pregunta de cómo implementar la información macroscópica sobre el sistema en el proceso de maximización de la ignorancia. Para analizar esta cuestión, ha de notarse que las variables utilizadas para describir el estado de equilibrio pueden ser de dos tipos: intensivas y extensivas.

Como ya se dijo anteriormente (epígrafe 3.4.3), las variables extensivas tienen su equivalente a nivel microscópico, mientras que las intensivas, en general, no. Los modelos microscópicos, por tanto, pueden en general proporcionar microestados caracterizados por valores concretos de las variables extensivas, pero no de las intensivas. Es decir, *los microestados compatibles con un macroestado dado están caracterizados por valores posibles de las variables extensivas que no están fijadas a nivel macroscópico.*

Sin embargo, el conocimiento de una variable intensiva también es información sobre el sistema, y debe implementarse de algún modo en el proceso de maximización de la ignorancia de la distribución de probabilidad asociada al modelo del sistema. La respuesta a este problema reside en establecer cuál es el valor macroscópico de su variable extensiva conjugada, cuyo valor exacto no está fijado.

Postulado de los valores medios. Los valores macroscópicos de las magnitudes extensivas (con sentido a nivel macroscópico y microscópico) que no están fijadas a nivel macroscópico son el valor medio de las correspondientes magnitudes a nivel microscópico:

$$X_{Macro} = \langle X_{micro} \rangle = \sum_i p_i X_i \quad (4.10)$$

donde X_i es el valor de la magnitud extensiva X en el microestado i .

Conviene en este punto aclarar que el promedio *no se realiza de ningún modo en concreto*. Resultan irrelevantes cuestiones que en el formalismo tradicional se consideraban como fundamento de la Mecánica Estadística, tales como si el promedio es temporal o sobre los posibles estados del sistema, la hipótesis ergódica o los conjuntos de Gibbs. El promedio se calcula utilizando las probabilidades que se *infieren* al maximizar la ignorancia de la distribución de probabilidad. Son probabilidades *a posteriori*, *subjetivas*; el postulado de equiprobabilidad a priori de los microestados de un sistema aislado [9] se vuelve innecesario. Solo se necesita tener en cuenta la información disponible, y nada más.

4.4.3. Entropía e información

En los casos en los que el número de microestados compatibles con el macroestado en cuestión es muy grande (o, incluso, infinito) las ecuaciones a las que lleva el postulado de máxima ignorancia en los casos usuales son en general irresolubles. Por ello, se pretenden utilizar las ecuaciones termodinámicas para obtener los parámetros desconocidos en términos de variables termodinámicas conocidas. La pregunta es: ¿cómo? La idea es relacionar algún

elemento de la descripción estadística con alguno termodinámico. Estos elementos son *la ignorancia y la entropía*.

En un estado de equilibrio, los distintos subsistemas han de ser independientes. Estos subsistemas, a su vez, están en equilibrio, de modo que todo lo dicho hasta ahora es aplicable a ellos, y su estado se puede representar por una análoga distribución discreta de probabilidad. La independencia se traduce en la satisfacción de la ecuación (4.3) que da cuenta de la aditividad de la ignorancia. Si consideramos la ignorancia de la distribución de probabilidad como una propiedad del estado de equilibrio del sistema, podemos afirmar que *la ignorancia es extensiva*, al igual que la entropía.

Supóngase un sistema aislado en equilibrio sometido a unas ciertas ligaduras internas. Cada ligadura es una restricción sobre los posibles microestados del sistema, y en ese sentido representa *información* acerca del sistema. Esta información macroscópica debe ser implementada de la forma adecuada en el proceso de maximización de la ignorancia. Considérese un caso (A) en el que una determinada ligadura interna (L) está presente; la ignorancia de la distribución de probabilidad asociada al sistema será la máxima compatible con *todas* las ligaduras. Ahora supóngase el caso (B) en el que la ligadura interna (L) no está presente; la ignorancia en este caso vuelve a ser máxima, pero la máxima compatible con las *restantes* ligaduras. Por tanto, *la ignorancia satisface la misma propiedad de la entropía que refleja el postulado de máxima entropía de Callen* [3].

Se establece por tanto la siguiente correspondencia:

Postulado de relación entropía-información. *La entropía termodinámica en un macroestado de equilibrio dado es la ignorancia de la distribución de probabilidad formada por los microestados compatibles con dicho macroestado, escogiendo como constante arbitraria la constante de Boltzmann:*

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (4.11)$$

El que entropía e ignorancia coincidan se pone de manifiesto en el hecho de que a la ignorancia también se la conoce como *entropía de información*. El método general de asignación de probabilidades maximizando la ignorancia se conoce como *método de entropía máxima* (MaxEnt, “Maximum Entropy”). En adelante no se hará distinción y se hablará simplemente de entropía.

Al optar por reemplazar el cálculo de los parámetros que aparecen en la forma funcional de las probabilidades por hallar su expresión en términos de variables termodinámicas, *se halla finalmente la ecuación fundamental del sistema correspondiente al modelo de realidad utilizado*.

Los postulados anteriores se generalizan de forma natural a situaciones de no equilibrio, introduciendo la dependencia temporal en la distribución de probabilidad y con los matices propios de cada caso particular [6].

4.5. Aplicación del método a sistemas en equilibrio

4.5.1. Sistemas aislados

Supóngase un macroestado especificado en su totalidad por las variables de estado extensivas $(X_0 \equiv U, X_1, \dots, X_R)$. El potencial termodinámico natural correspondiente es la entropía. Según el postulado de máxima entropía, se trata de la forma adecuada de describir el estado de un sistema aislado.

Habrán entonces $\Omega(X_0 \equiv U, X_1, \dots, X_R)$ microestados estacionarios compatibles con el macroestado (con energía igual a U , y demás valores microscópicos de las variables extensivas iguales a los valores macroscópicos, que están fijados).

Las probabilidades *siempre* son funciones de las variables fijadas macroscópicamente, en este caso de $(X_0 \equiv U, X_1, \dots, X_R)$.

Se trata por tanto de una distribución finita de probabilidad en la que no se dispone de ninguna información adicional más allá de la condición de normalización:

$$\sum_i p_i = 1 \quad (4.12)$$

Así pues, sin hacer ningún cálculo, puede asegurarse que la ignorancia es la máxima posible. Según la propiedad 2 de la ignorancia de una distribución finita de probabilidad (epígrafe 4.3):

$$\boxed{p_i = \frac{1}{\Omega}} \quad (4.13)$$

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (4.14)$$

Se deduce así que *todos los microestados son igualmente probables cuando se describe estadísticamente un sistema aislado*. (4.14) es la *ecuación fundamental* del sistema aislado para el modelo considerado.

Las ecuaciones de estado (3.16) quedan:

$$Y_n = \left(\frac{\partial k_B \ln \Omega}{\partial X_n} \right)_{X_{q \neq n}} \quad (4.15)$$

A partir de este punto, puede seguir extrayéndose información termodinámica del sistema.

4.5.2. Sistemas en contacto con otros que fijan sus propiedades intensivas

Supóngase un macroestado descrito por las variables $(Y_0 = 1/T, Y_1, \dots, Y_h, X_{h+1}, \dots, X_R)$, donde los símbolos X_q denotan variables extensivas y los Y_p variables intensivas. El potencial termodinámico natural será el J_h de la ecuación (3.17). De acuerdo con el postulado de

máximo potencial termodinámico, esta es la forma adecuada de describir un sistema en contacto con otros que fijan sus variables intensivas $Y_0 = T, Y_1, \dots, Y_h$.

Cada microestado i compatible con el macroestado estará caracterizado por los valores $X_{h+1,i}, \dots, X_{R,i}$ de las variables extensivas que están fijadas X_{h+1}, \dots, X_R .

Según los postulados establecidos anteriormente, las ligaduras que se han de introducir para maximizar la entropía (4.11) son

$$\text{Condición de normalización: } \sum_i p_i = 1 \quad (4.16)$$

$$\text{Valores medios de las variables extensivas sin fijar} : \langle X_n \rangle = \sum_i p_i X_{n,i} = X_n \quad , \quad n = 0, \dots, h \quad (4.17)$$

Igual que antes, las probabilidades son funciones de las variables macroscópicas que están fijadas. Los microestados, sin embargo, solo pueden depender de variables que tienen sentido a nivel macroscópico y microscópico, es decir, de las variables extensivas que están fijadas macroscópicamente.

$$p_i = p_i(Y_0 = 1/T, Y_1, \dots, Y_h, X_{h+1}, \dots, X_R) \quad (4.18)$$

$$X_{n,i} = X_{n,i}(X_{h+1}, \dots, X_R) \quad , \quad n = 0, \dots, h \quad (4.19)$$

La solución puede hallarse mediante el método de los multiplicadores de Lagrange. Hallar el máximo de $S(p_1, \dots, p_i, \dots)$ con las condiciones de ligadura (4.16) y (4.17) es equivalente a maximizar la función de Lagrange

$$L(p_1, \dots, p_i, \dots, \lambda, \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_h) = S(p_1, \dots, p_i, \dots) + \lambda \left[\sum_i p_i - 1 \right] + \sum_{n=0}^h \lambda_n \left[\sum_i p_i X_{n,i} - X_n \right] \quad (4.20)$$

sin ninguna ligadura. Derivando respecto de cada una de las probabilidades y manteniendo todos los demás parámetros constantes:

$$0 = \left(\frac{\partial L}{\partial p_i} \right)_{p_{k \neq i}, \lambda_j} = -k_B (\ln p_i + 1) + \lambda + \sum_{n=0}^h \lambda_n X_{n,i} \quad (4.21)$$

Derivar respecto de los multiplicadores de Lagrange proporciona de nuevo las condiciones de ligadura. Despejando de la ecuación anterior:

$$\boxed{p_i = \frac{1}{Z_h} e^{-\sum_{n=0}^h \lambda_n X_{n,i}}} \quad (4.22)$$

donde se han definido:

$$\text{Función de partición: } Z_h \equiv e^{-\left(\frac{\lambda}{k_B} - 1\right)} \quad (4.23)$$

$$r_n \equiv -\frac{\lambda_n}{k_B} \quad (4.24)$$

Utilizando la condición de normalización (4.16) y las probabilidades (4.22), se encuentra que:

$$Z_h = \sum_i e^{-\sum_{n=0}^h r_n X_{n,i}} \quad (4.25)$$

Falta utilizar las condiciones (4.17) de los valores medios. Con la utilización simultánea de estas ecuaciones y las correspondientes a la representación del potencial termodinámico J_h , se verá que los parámetros (4.24) están directamente relacionados con las variables intensivas fijadas. Tal resultado es natural, dado que se ha partido del postulado de los valores medios.

Llevando las probabilidades (4.22) a la expresión (4.11) de la entropía, se obtiene:

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = k_B \ln Z_h + k_B \sum_{n=0}^h r_n X_n \quad (4.26)$$

De esta ecuación y de la expresión (3.17) del potencial termodinámico:

$$J_h = k_B \ln Z_h + \sum_{n=0}^h (k_B r_n - Y_n) X_n \quad (4.27)$$

Puede hallarse ahora la forma de las variables extensivas que no están fijadas mediante las ecuaciones de estado (3.22):

$$\begin{aligned} -X_j &= \left(\frac{\partial J_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} = \\ &= \left(\frac{\partial k_B \ln Z_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} - X_j + \sum_{n=1}^h \left[\left(\frac{\partial k_B r_n}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} X_n + (k_B r_n - Y_n) \left(\frac{\partial X_n}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} \right] \end{aligned} \quad (4.28)$$

para $j = 0, 1, \dots, h$ El primer término de esta suma es, según (4.25) y recordando la dependencia funcional (4.19):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial k_B \ln Z_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} &= \frac{k_B}{Z_h} \left(\frac{\partial Z_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} = \frac{k_B}{Z_h} \sum_i \left[e^{-\sum_{m=0}^h r_m X_{m,i}} \left(-\sum_{n=0}^h \left(\frac{\partial r_n}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} X_{n,i} \right) \right] = \\ &= -\sum_{n=0}^h \left[\left(\frac{\partial k_B r_n}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} \sum_i \left(\frac{1}{Z_h} e^{-\sum_{m=0}^h r_m X_{m,i}} X_{n,i} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

Teniendo en cuenta la expresión de las probabilidades (4.22) y de los valores medios (4.17), queda:

$$\left(\frac{\partial k_B \ln Z_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} = - \sum_{n=0}^h \left[\left(\frac{\partial k_B r_n}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} X_n \right] \quad (4.30)$$

Sustituyendo en (4.28):

$$\sum_{n=0}^h (k_B r_n - Y_n) \left(\frac{\partial X_n}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} = 0 \quad (4.31)$$

Las ecuaciones (4.31) para cada $j = 0, \dots, h$ forman un sistema de h ecuaciones con h incógnitas, que son las r_n . Por comodidad, considérese que las incógnitas son las combinaciones $k_B r_n - Y_n$; el sistema de ecuaciones resultante es homogéneo. Para que este sistema de ecuaciones tenga una y solo una solución, en cuyo caso será la solución trivial, es necesario y suficiente que el determinante de la matriz de los coeficientes sea diferente de cero. Este determinante es el jacobiano:

$$\det \frac{\partial (X_0, \dots, X_h)}{\partial (Y_0, \dots, Y_h)} \quad (4.32)$$

que es, en efecto, diferente de cero. Si no fuera así, ello implicaría la dependencia funcional de las Y_0, \dots, Y_h , que por hipótesis son independientes. Por tanto la solución del sistema es:

$$\boxed{r_n = \frac{Y_n}{k_B}} \quad , \quad n = 0, \dots, h \quad (4.33)$$

Para el caso de $n = 0$, es usual utilizar la notación

$$s \equiv r_0 = \frac{1}{k_B T} \quad (4.34)$$

Llevando (4.33) a (4.27):

$$\boxed{J_h = k_B \ln Z_h} \quad (4.35)$$

La relación anterior es la *ecuación fundamental del sistema* (para el modelo considerado) y representa la conexión entre lo macroscópico y lo microscópico en la representación considerada.

Ahora que ya se conocen todos los parámetros en términos de la información macroscópica, esto es, en función de las variables macroscópicas fijadas, pueden escribirse finalmente las ecuaciones de estado (3.22):

$$\begin{cases} -X_j = \left(\frac{\partial k_B \ln Z_h}{\partial Y_j} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q} \quad , \quad 0 \leq j \leq h \\ Y_j = \left(\frac{\partial k_B \ln Z_h}{\partial X_j} \right)_{Y_p, X_{q \neq j}} \quad , \quad h+1 \leq j \leq R \end{cases} \quad (4.36)$$

Si se reemplazan las variables Y_p por las $r_p = Y_p / k_B$ para $j = 0, 1, \dots, h$, la primera ecuación de (4.36) se escribe:

$$X_j = - \left(\frac{\partial \ln Z_h}{\partial r_j} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} \quad (4.37)$$

Hasta ahora, lo único que se ha demostrado es que la distribución de probabilidad (4.22) es un punto crítico, pero nada se ha dicho de que sea un máximo. Para verlo, será de ayuda la desigualdad siguiente:

$$\ln x \geq \left(1 - \frac{1}{x} \right) \quad (4.38)$$

donde la igualdad se da si y solo si $x = 1$. Considérese otra distribución, arbitraria, de probabilidades q_i de los posibles microestados que sea compatible con las ligaduras, es decir, tal que verifique:

$$\sum_i q_i = 1 \quad (4.39)$$

$$\sum_i q_i X_{n,i} = X_n \quad , \quad n = 0, \dots, h \quad (4.40)$$

Se trata de ver que una distribución tal conduce a una entropía que es menor o igual que la dada por la distribución calculada anteriormente. La desigualdad (4.38) lleva fácilmente a la relación:

$$\sum_i q_i \ln \frac{q_i}{p_i} \geq \sum_i q_i \left(1 - \frac{p_i}{q_i} \right) = 0 \Rightarrow \sum_i q_i \ln q_i \geq \sum_i q_i \ln p_i \quad (4.41)$$

con igualdad si y solo si $q_i = p_i$. Sustituyendo p_i por su valor (4.22):

$$\sum_i q_i \ln q_i \geq \sum_i q_i \left[- \sum_{n=0}^h r_n X_{n,i} - \ln Z_h \right] = - \sum_{n=0}^h r_n X_n - \ln Z_h \quad (4.42)$$

O lo que es lo mismo:

$$-k_B \sum_i q_i \ln q_i = S(q_1, \dots, q_i, \dots) \leq S(p_1, \dots, p_i, \dots) = k_B \sum_{n=0}^h r_n X_n + k_B \ln Z_h \quad (4.43)$$

Es decir, cualquier otra distribución de probabilidad compatible con las ligaduras lleva a una entropía que es menor o igual que la calculada anteriormente, como había que comprobar.

Como comentario final, veamos la relación de lo ya expuesto con las **fluctuaciones**. Las fluctuaciones están, estrictamente hablando, fuera de la teoría de equilibrio que se ha expuesto en este trabajo, y forman parte de la Termodinámica de las Fluctuaciones (se expone, por ejemplo, en [3]).

Conocidas las probabilidades, la varianza de las variables extensivas no fijadas es:

$$(\Delta^* X_j)^2 \equiv \left\langle (X_{j,i} - \langle X_j \rangle)^2 \right\rangle = \langle X_j^2 \rangle - \langle X_j \rangle^2 \quad (4.44)$$

La desviación típica $\Delta^* X_j$ nos da idea de las fluctuaciones de la variable. X_j . Un cálculo sencillo utilizando las expresiones ya halladas muestra que:

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Z_h}{\partial r_j^2} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} = - \left(\frac{\partial X_j}{\partial r_j} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} = - \left(\frac{\partial \langle X_j \rangle}{\partial r_j} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} = - \sum_i \left(\frac{\partial p_i}{\partial r_j} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} X_{j,i} \quad (4.45)$$

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial r_j} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} = p_i (\langle X_j \rangle - X_{j,i}) \quad (4.46)$$

De modo que:

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Z_h}{\partial r_j^2} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} = \langle X_n^2 \rangle - \langle X_n \rangle^2 \quad (4.47)$$

O lo que es lo mismo:

$$\boxed{(\Delta^* X_j)^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Z_h}{\partial r_j^2} \right)_{r_{p \neq j}, X_q} = k_B \left(\frac{\partial^2 k_B \ln Z_h}{\partial Y_j^2} \right)_{Y_{p \neq j}, X_q}} \quad (4.48)$$

Es decir, las segundas derivadas de la función de partición (o lo que es lo mismo, del potencial termodinámico) nos dan la información sobre las fluctuaciones de las variables extensivas no fijadas. En ciertos puntos en los que las fluctuaciones son del orden o mayores que los valores medios, la identificación $X_j = \langle X_j \rangle$ en las variables extensivas no fijadas carece de sentido y el análisis hecho hasta ahora falla.

4.5.3. Relación entre representaciones

Es posible obtener una relación sencilla entre las funciones de partición de las distintas representaciones. Según la expresión (4.25):

$$\begin{aligned} Z_{h+1}(Y_0, Y_1, \dots, Y_h, Y_{h+1}, X_{h+2}, \dots, X_R) &= \sum_i e^{-\sum_{n=0}^{h+1} r_n X_{n,i}} = \\ &= \sum_i e^{-r_{h+1} X_{h+1,i}} \sum_j e^{-\sum_{n=0}^h r_n X_{n,j}} \end{aligned} \quad (4.49)$$

microestados con X_1, \dots, X_{h+1} fijas

microestados con X_{h+1} fija

microestados con X_1, \dots, X_h fijas

O bien, teniendo en cuenta la expresión de la función de partición:

$$Z_{h+1}(Y_0, Y_1, \dots, Y_h, Y_{h+1}, X_{h+2}, \dots, X_R) = \sum_i e^{-r_{h+1} X_{h+1,i}} Z_h(Y_0, Y_1, \dots, Y_h, X_{h+1,i}, X_{h+2}, \dots, X_R) \quad (4.50)$$

E igualmente:

$$Z_0\left(\frac{1}{T}, X_1, \dots, X_R\right) = \sum_i e^{-S E_i} \Omega(E_i, X_1, \dots, X_R) \quad (4.51)$$

Por lo tanto, para transformar la función de partición de una representación a otra simplemente se realiza su **transformada de Laplace** respecto de la misma variable extensiva respecto de la cual hay que realizar la transformada de Legendre en el potencial termodinámico correspondiente.

Capítulo 5

Orden, desorden y complejidad

Según se dice habitualmente, en el estado final de equilibrio todos los sistemas termodinámicos alcanzan el mayor “desorden” compatible con las ligaduras a las que se ven sometidos. Con ello se intenta subrayar la existencia de una relación general entre los conceptos de “entropía” y “desorden”. Dicha relación se entiende en un sentido no bien definido, donde ambos se consideran equivalentes. No obstante, el “desorden” no se encuentra definido con precisión, y esto es claramente insatisfactorio desde el punto de vista científico. Por ello, siguiendo a Landsberg, se definirá el “desorden” de una forma más rigurosa.

5.1. El desorden y el orden de Landsberg

Considérese un sistema físico que, de acuerdo con un determinado modelo, posee Ω microestados totales diferentes. Definimos su **desorden** $D(\Omega)$ de forma que satisfaga una relación del tipo:

$$D(\Omega) \equiv \frac{S(\Omega)}{A(\Omega)} \quad (5.1)$$

donde $A(\Omega)$ es una función por ahora desconocida. Un sistema compuesto por dos sistemas como el anterior, idénticos e independientes, poseerá Ω^2 microestados. Su entropía, de acuerdo con la propiedad 4 de la función ignorancia, será $S(\Omega^2) = 2S(\Omega)$. De esta forma, el desorden del sistema total cumplirá:

$$D(\Omega^2) = \frac{2S(\Omega)}{A(\Omega^2)} \quad (5.2)$$

No obstante, *es razonable esperar que el desorden sea una magnitud intensiva*: la combinación de dos sistemas idénticos e independientes con el mismo desorden deberá originar un sistema con el mismo desorden. El desorden no debe depender del tamaño del sistema para dar cuenta satisfactoriamente de su organización estructural. Esto requiere que:

$$D(\Omega^2) = D(\Omega) \quad (5.3)$$

Lo que a su vez implica que la función desconocida $A(\Omega)$ deberá cumplir:

$$A(\Omega^2) = 2A(\Omega) \quad (5.4)$$

para todo Ω entero positivo. La solución de esta ecuación es conocida, e implica que

$$A(\Omega) = c \ln \Omega \quad (5.5)$$

siendo c una constante. Para hacer $D(\Omega)$ adimensional, se escoge $c = k_B$. Finalmente, la definición de **desorden** del sistema queda en la forma:

$$D(\Omega) = \frac{S(\Omega)}{A(\Omega)} = \frac{-\sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i}{\ln \Omega} = -\sum_{i=1}^{\Omega} p_i \log_{\Omega} p_i \quad (5.6)$$

La función inicialmente desconocida, $A(\Omega)$, ha resultado ser igual a la entropía del caso equiprobable, que es la máxima posible. Dado que la entropía es ignorancia (falta de información), puede decirse que *el desorden es la fracción de ignorancia que se tiene del microestado del sistema en relación a la máxima ignorancia que se puede tener de él.*

De este modo, $0 \leq S(\Omega) \leq A(\Omega)$ y por tanto:

$$\boxed{0 \leq D(\Omega) \leq 1} \quad (5.7)$$

La situación $D(\Omega) = 0$ (la menos desordenada) ocurre cuando la ignorancia es nula, y $D(\Omega) = 1$ (la más desordenada) cuando la ignorancia es la máxima (caso equiprobable). El desorden, tal y como lo define Landsberg, es una magnitud de carácter *subjetivo*, al igual que la ignorancia.

La relación (5.7) sugiere una definición de **orden** del sistema de la forma:

$$\boxed{O(\Omega) \equiv 1 - D(\Omega)} \quad (5.8)$$

El orden así definido puede tomar el mismo rango de valores que el desorden, y aparece así como *la fracción de información que se tiene sobre un sistema en relación a la máxima información que se puede tener de él.*

5.2. Propiedades del desorden

5.2.1. Unión de dos sistemas con distinto desorden

Si se tienen dos sistemas diferentes e independientes 1 y 2, tales que

$$D_1 = \frac{S_1}{k_B \ln \Omega_1} \quad , \quad D_2 = \frac{S_2}{k_B \ln \Omega_2} \quad (5.9)$$

entonces el desorden del sistema formado por ambos se puede calcular:

$$D = \frac{S}{k_B \ln \Omega} = \frac{S_1 + S_2}{k_B \ln (\Omega_1 \Omega_2)} = \frac{D_1 k_B \ln \Omega_1 + D_2 k_B \ln \Omega_2}{k_B \ln (\Omega_1 \Omega_2)} = \frac{\ln \Omega_1}{\ln (\Omega_1 \Omega_2)} D_1 + \frac{\ln \Omega_2}{\ln (\Omega_1 \Omega_2)} D_2 \quad (5.10)$$

En la fórmula anterior (5.10), se ve claramente que en el caso de que los dos sistemas tengan el mismo desorden ($D_1 = D_2$) se obtiene $D = D_1 = D_2$.

5.2.2. Evolución temporal

Supóngase ahora que el sistema termodinámico se encuentra sufriendo un proceso en el que su número de microestados $\Omega(t)$ varía con el tiempo. Se admitirá que la entropía, inicialmente definida solamente para estados de equilibrio, puede definirse también en los estados intermedios. Tomando logaritmos en la expresión (5.1) y derivando respecto del tiempo, se obtiene:

$$\frac{\dot{D}}{D} = \frac{\dot{S}}{S} - \frac{\dot{A}}{A} \quad (5.11)$$

O bien, escribiendo explícitamente la expresión para A :

$$\dot{D} = \left[\frac{\dot{S}}{S} - \frac{\dot{\Omega}}{\Omega \ln \Omega} \right] D \quad (5.12)$$

donde se sabe que $S \geq 0$ y que $\Omega \geq 1$. La ecuación (5.12) caracteriza el ritmo de variación del desorden en términos de los ritmos de variación de la entropía y del número de microestados.

La ecuación (5.12) incluye una posibilidad muy interesante. Si $\dot{S} > 0$ y $\dot{\Omega} > 0$ (características típicas de un sistema biológico en crecimiento) entonces puede darse el caso de que

$$\frac{\dot{S}}{S} - \frac{\dot{\Omega}}{\Omega \ln \Omega} < 0 \quad (5.13)$$

En tal caso, se tendría *un sistema en el que la entropía aumenta mientras el desorden disminuye*.

Ahora transfórmese la ecuación (5.13) para ver qué condiciones son necesarias, supuesto que $\dot{S} > 0$ y $\dot{\Omega} > 0$, para que sea cierta la afirmación anterior. Inmediatamente se obtiene:

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{\dot{S}}{\dot{\Omega}} < \frac{S}{\Omega \ln \Omega} = \frac{DA}{\Omega \ln \Omega} = \frac{Dk_B}{\Omega} \leq \frac{k_B}{\Omega} = \frac{d(k_B \ln \Omega)}{d\Omega} \Rightarrow \boxed{\frac{dS}{d\Omega} < \frac{dA}{d\Omega}} \quad (5.14)$$

Es decir, para que el desorden disminuya mientras la entropía aumenta en un sistema biológico en crecimiento es necesario que la entropía aumente más despacio que $k_B \ln \Omega$ con el número Ω de microestados.

Se puede clasificar el comportamiento del sistema según cómo varían el número de microestados y el desorden:

- Si $\dot{\Omega} = 0 \Leftrightarrow \dot{A} = 0$ (“equilibrio biológico”), entonces

$$\dot{S} = A\dot{D} \quad (5.15)$$

La entropía entonces cambia porque cambia el desorden sin cambiar el número de microestados.

- Si $\dot{\Omega} > 0 \Leftrightarrow \dot{A} > 0$ (“evolución biológica”), entonces pueden darse dos situaciones:

- $\dot{D} = 0$ (el desorden es constante), en cuyo caso:

$$\dot{S} = D\dot{A} \quad (5.16)$$

Es decir, la entropía cambia porque cambia el número de microestados sin cambiar el desorden.

- $\dot{D} \neq 0$ (el desorden cambia). Este es el caso general en el que:

$$\dot{S} = \dot{D}A + D\dot{A} \quad (5.17)$$

En esta ecuación de nuevo se ve la posibilidad de que la entropía aumente cuando el ritmo de crecimiento del desorden es $\dot{D} < 0$.

5.3. Complejidad

Un sistema totalmente desordenado ($D = 1, O = 0$) es aquel tal que su entropía es la máxima posible: es un sistema completamente aleatorio. Por el contrario, un sistema totalmente ordenado ($D = 0, O = 1$) es aquel con entropía nula. Estos dos casos extremos son, en cierto modo, los más sencillos que uno se puede encontrar (máxima y mínima aleatoriedad). A medida que el sistema se aleja de cualquiera de estos dos casos extremos, va siendo más difícil describir su comportamiento.

A la hora de buscar una definición cuantitativa de “complejidad”, parece razonable imponer que la complejidad sea nula para los sistemas totalmente ordenados y totalmente desordenados, y que aumente a medida que el sistema se aleje de estos estados. Landsberg [13] propone definir la **complejidad** del sistema como el producto de su orden por su desorden:

$$\boxed{C(\Omega) \equiv D(\Omega)O(\Omega) = D(\Omega)[1 - D(\Omega)]} \quad (5.18)$$

Esta función, en efecto, es nula cuando $D = 1$ y $D = 0$, y es máxima cuando $D = O = 1/2$, es decir, cuando el sistema está más alejado de las situaciones de orden y desorden totales.

5.4. Primer ejemplo

Para tener un primer contacto concreto con el concepto de desorden y su relación con la entropía, se estudiará un ejemplo sencillo adaptando lo que aparece (en un contexto mucho más elemental) en la referencia [15] (Chapitre 3, Exercice 1, page 68).

Supóngase un terreno cuadrado de lado $4L$, que se encuentra siempre dividido en cuatro partes, pero de diferentes maneras, como se muestra en la figura 1.

Se considera una lluvia de meteoritos espacialmente homogénea que cae sobre el terreno. Se analizarán las probabilidades de impacto en las diferentes regiones, la entropía, el orden y el desorden en todos los casos propuestos. La entropía del caso equiprobable vale:

$$A = k_B \ln 4 \approx 1.3863k_B \quad (5.19)$$

Situación “a”

Las probabilidades de impacto en cada una de las regiones son, evidentemente:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4} \quad (5.20)$$

Por tratarse del caso equiprobable, la entropía es la máxima posible, y vale:

$$S_a = A = k_B \ln 4 \approx 1.3863k_B \quad (5.21)$$

El orden y el desorden valen por tanto:

$$\begin{aligned} D_a &= \frac{S_a}{A} = 1 \\ O_a &= 1 - D_a = 0 \end{aligned} \quad (5.22)$$

Y la complejidad:

$$C_a = D_a O_a = 0 \quad (5.23)$$

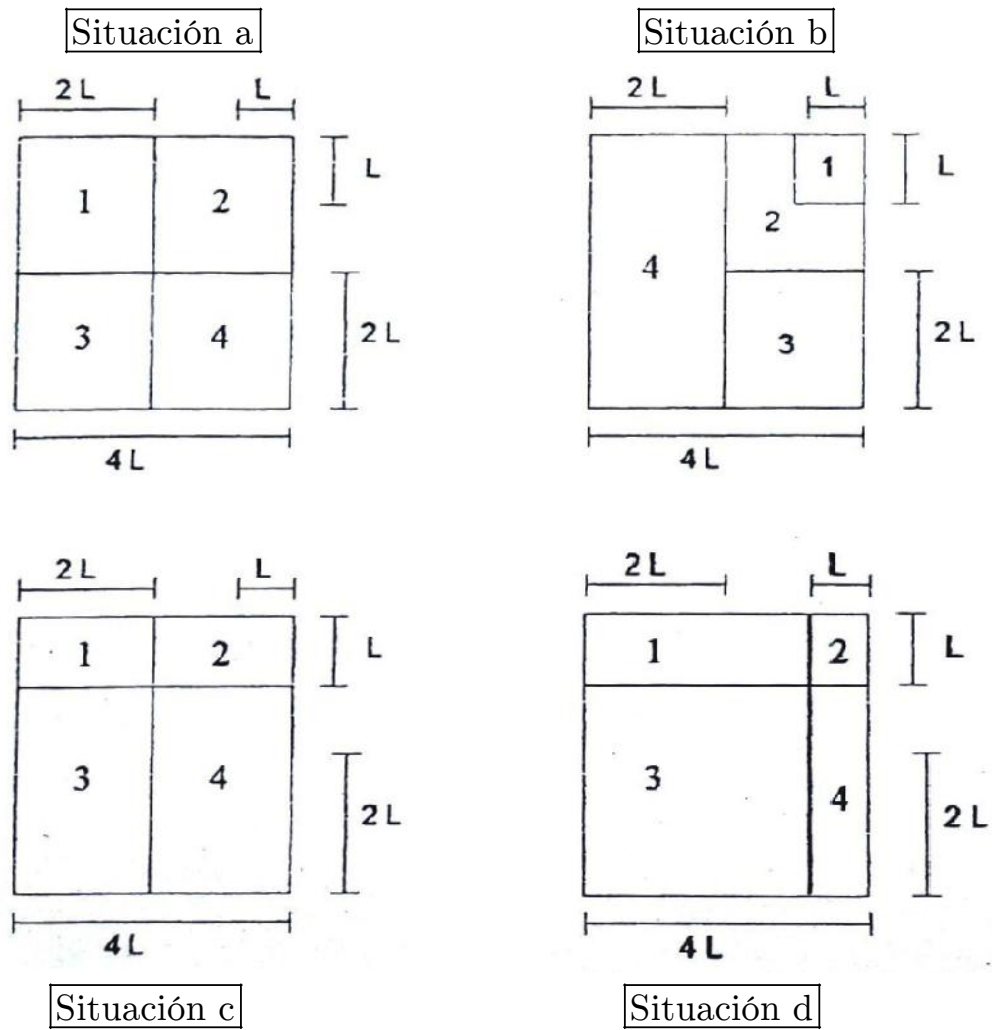


Figura 1: *Distintas divisiones de un terreno cuadrado.*

Situación “b”

En este caso, los terrenos están divididos de diferente forma y las probabilidades de impacto en cada área son diferentes. Estas son:

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \frac{1}{16} \\
 p_2 &= \frac{3}{16} \\
 p_3 &= \frac{4}{16} = \frac{1}{4} \\
 p_4 &= \frac{8}{16} = \frac{1}{2}
 \end{aligned}
 \tag{5.24}$$

En consecuencia, la entropía no es la máxima, y vale:

$$S_b = -k_B \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i = k_B \left(\ln 4 - \frac{3}{16} \ln 3 \right) \approx 1.1803k_B \quad (5.25)$$

El desorden y el orden son, respectivamente:

$$\begin{aligned} D_b &= \frac{S_b}{A} \approx 0.8514 \\ O_b &= 1 - D_b \approx 0.1486 \end{aligned} \quad (5.26)$$

La complejidad vale:

$$C_b = D_b O_b = 0.1265 \quad (5.27)$$

Situación “c”

Las probabilidades de impacto son:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_2 = \frac{2}{16} = \frac{1}{8} \\ p_3 &= p_4 = \frac{6}{16} = \frac{3}{8} \end{aligned} \quad (5.28)$$

La entropía:

$$S_c = -k_B \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i = k_B \left(\ln 8 - \frac{3}{4} \ln 3 \right) \approx 1.2555k_B \quad (5.29)$$

Y el orden y el desorden:

$$\begin{aligned} D_c &= \frac{S_c}{A} \approx 0.9056 \\ O_c &= 1 - D_c \approx 0.0944 \end{aligned} \quad (5.30)$$

La complejidad resulta:

$$C_c = D_c O_c = 0.0855 \quad (5.31)$$

Situación “d”

Las probabilidades de impacto son las siguientes:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_4 = \frac{3}{16} \\ p_2 &= \frac{1}{16} \\ p_3 &= \frac{9}{16} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Con estas probabilidades, resulta una entropía:

$$S_d = -k_B \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i = k_B \left(\ln 16 - \frac{3}{2} \ln 3 \right) \approx 1.1247k_B \quad (5.33)$$

El orden y el desorden:

$$\begin{aligned} D_d &= \frac{S_d}{A} \approx 0.8113 \\ O_c &= 1 - D_c \approx 0.1887 \end{aligned} \quad (5.34)$$

Y la complejidad:

$$C_d = D_d O_d = 0.1531 \quad (5.35)$$

Análisis comparativo. Interpretación de los resultados

Comparando las 4 situaciones:

$$\begin{aligned} S_a &> S_c > S_b > S_d \\ D_a &> D_c > D_b > D_d \\ O_a &< O_c < O_b < O_d \\ C_a &< C_c < C_b < C_d \end{aligned} \quad (5.36)$$

Es decir, en este caso *los aumentos de entropía van acompañados de un aumento del desorden*, porque el número de microestados es el mismo en todos los casos. Además, como todos los estados son bastante desordenados, mucho más desordenados que el estado con $D = 1/2$, la complejidad y el orden aumentan a la vez.

5.5. Segundo ejemplo

Se estudiará ahora un ejemplo más interesante en el que el aumento de entropía viene acompañado de una disminución del desorden.

Se tienen dos observadores, a y b , que conocen las mismas leyes físicas. El observador b realiza un experimento y obtiene un hecho candidato a nueva ley física. ¿Este observador ha de concluir que esta ley es válida? Pueden darse tres situaciones:

- Que el nuevo hecho proporcione información **redundante**, en cuyo caso nada habrá cambiado.
- Que el nuevo hecho **contradiga** la información existente. Dando por hecho que las leyes de partida son verdaderas, esto significará que el experimento se ha realizado mal (bien porque el aparato de medida no funcione adecuadamente, bien porque el experimentador ha cometido algún error). También puede darse el caso de que las leyes de partida no fuesen correctas.

- Que la información nueva no sea **ni redundante ni contradictoria**. En tal caso, efectivamente el observador b habrá descubierto una **nueva ley física**.

En la línea de esta tercera posibilidad, se analizará un ejemplo sencillo propuesto por Landsberg [10].

Sea un sistema físico en el que ciertas entidades elementales idénticas e independientes se distribuyen en dos niveles de energía distintos, v_1 y v_2 (con $v_1 < v_2$). Se sabe, además, que ambos niveles están igualmente poblados, o dicho de otra forma, que:

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{2} \quad (5.37)$$

siendo p_1 y p_2 las probabilidades de ocupación de los niveles v_1 y v_2 respectivamente. La entropía por entidad elemental es por tanto:

$$S_1 = A_1 = k_B \ln 2 \quad (5.38)$$

Como las entidades elementales son idénticas e independientes, el desorden del sistema es intensivo, y por tanto es igual al desorden por entidad elemental:

$$D = \frac{S_1}{A_1} = 1 \quad (5.39)$$

La complejidad será, por tanto, nula:

$$C = D(1 - D) = 0 \quad (5.40)$$

Un experimento posterior aclara que el nivel superior es doble en realidad, y que consiste en otros dos niveles de energía muy próximos entre sí v'_2 y v'_3 (con $v'_2 < v'_3$). ¿Qué ocurre con las probabilidades de ocupación de los niveles, con la entropía y con el desorden del sistema?

Sean p'_1 , p'_2 y p'_3 las nuevas probabilidades de ocupación respectivas de los niveles v_1 , v'_2 y v'_3 . Para ser coherentes con la información de la que se disponía antes, la población del nivel v_1 ha de ser la mitad de la población total. Es decir:

$$p'_1 = p_1 = \frac{1}{2} \quad (5.41)$$

Por tanto, p'_1 no es una incógnita en este problema. Esta ecuación, junto a la condición de normalización

$$p'_1 + p'_2 + p'_3 = 1 \quad (5.42)$$

da la condición:

$$p'_2 + p'_3 = \frac{1}{2} \quad (5.43)$$

que es la que se usa de ligadura. Habrá por tanto que maximizar, con esta condición, la entropía por entidad elemental:

$$S'_1 = -k_B (p_1 \ln p_1 + p'_2 \ln p'_2 + p'_3 \ln p'_3) \quad (5.44)$$

Esto equivale a maximizar la función de Lagrange

$$L = S_1 + \lambda \left[p'_2 + p'_3 - \frac{1}{2} \right] \quad (5.45)$$

sin ninguna ligadura. Derivando respecto de las probabilidades desconocidas:

$$0 = \left(\frac{\partial L}{\partial p'_i} \right)_{p'_{k \neq i}, \lambda} = -k_B (\ln p'_i + 1) + \lambda \quad (5.46)$$

Esto implica que $p'_2 = p'_3$. La condición (5.43) da:

$$p'_2 = p'_3 = \frac{1}{4} \quad (5.47)$$

La nueva entropía por entidad elemental (5.44) de esta distribución de probabilidad resulta ser:

$$S'_1 = \frac{3}{2} k_B \ln 2 = \frac{3}{2} S_1 > S_1 \quad (5.48)$$

La entropía máxima por entidad elemental es en este caso $A'_1 = k_B \ln 3$, y el desorden del sistema:

$$D' = \frac{S'_1}{A'_1} = \frac{3 \ln 2}{2 \ln 3} \approx 0.9464 < D \quad (5.49)$$

Y la complejidad:

$$C' = D' (1 - D') = 0.0507 > C \quad (5.50)$$

Se llega por tanto al hecho de que *el conocimiento de la nueva información* (la existencia de dos niveles en lugar de uno) *hace que la entropía aumente* (porque el número de microestados aumenta, y por tanto el sistema puede contener más información), *el desorden disminuya y la complejidad aumente* (porque el sistema deja de ser completamente aleatorio).

Conclusiones

Como se anticipaba en la introducción, a lo largo de este trabajo se ha profundizado en la comprensión de los conceptos de “entropía” y “desorden”, y en la relación existente entre ellos. Los puntos principales que se han resaltado y justificado en dicho estudio son los siguientes:

1. Se debe usar una Termodinámica en la **representación entrópica**, que es más general y rigurosa, y permite conectar de forma coherente la descripción microscópica (asociada a un modelo) y la macroscópica (termodinámica) a través de la Física Estadística.
2. La **entropía** de un sistema termodinámico *no* es una medida de su desorden, sino de la **ignorancia** (desde el punto de vista de la Teoría de la Probabilidad) que se tiene acerca del estado microscópico del sistema.
3. Se puede definir de manera rigurosa el **desorden** de un sistema termodinámico, que es una variable intensiva y no coincide con la entropía. Una vez definido el desorden, se pueden definir el **orden** y la **complejidad** del sistema.
4. Las variaciones de la entropía y del desorden no tienen por qué ir en la misma dirección, sino que pueden tener signos contrarios. Lo mismo ocurre con las variaciones de desorden y de complejidad. Puede darse el caso entonces de que la entropía aumente y el desorden disminuya, a la vez que la complejidad aumenta.

Así pues, con unas definiciones matemáticas sencillas de desorden, orden y complejidad puede darse salida a la paradoja del incremento de entropía en el crecimiento de los seres vivos, cuyas raíces se encuentran en la identificación (inadecuada) de entropía y desorden.

Bibliografía

- [1] R. Balian; Information in statistical physics; *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*; 36 (2005) 323–353.
- [2] I.P. Bazarov; *Thermodynamics*; Pergamon Press [distributed in the Western Hemisphere by Macmillan, New York], (1964).
- [3] J. Biel; *Curso sobre el formalismo y los métodos de la Termodinámica, volúmenes 1 y 2*; Reverté, Barcelona (1998).
- [4] H.B. Callen; *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, second edition*; John Wiley and Sons, (1985).
- [5] E.T. Jaynes; Information Theory and Statistical Mechanics; *Physical Review*; 106(4) (1957) 620-630.
- [6] E.T. Jaynes; Information Theory and Statistical Mechanics II; *Physical Review*; 108(2) (1957) 171-190.
- [7] E.T. Jaynes; Information Theory and Statistical Mechanics; *Brandeis Lectures*; Benjamin (1962) 181-218.
- [8] E.T. Jaynes; *Where do we stand on maximum entropy? The Maximum Entropy Formalism*; R.D. Levine and M. Tribus (eds.), M.I.T Press, Cambridge, MA (1979).
- [9] L.D. Landau, E.M. Lifshitz; *Curso de Física Teórica, volumen 5: Física Estadística*; Reverté (1969).
- [10] P.T. Landsberg; Can entropy and “order” increase together?; *Physics Letters*; A 102(4) (1984) 171-173.
- [11] P.T. Landsberg, J.S. Shiner; Disorder and Complexity in an ideal non-equilibrium Fermi gas; *Physics Letters*; A 245 (1998) 228-232.
- [12] P.T. Landsberg, J.S. Shiner, M. Davison; Simple measure for complexity; *Physical Review*; E 59(2) (1999) 1459-1464.
- [13] P.T. Landsberg; *Thermodynamics and Statistical Mechanics*; Dover, New York (1990).
- [14] J.C. Maxwell; *Theory of Heat*; Longmans, Green and Co., London (1902).

- [15] H. Ngô et C. Ngô ; *Physique statistique. Introduction (avec exercices)*, Dunod, Paris (1988).
- [16] C.E. Shannon, W. Weaver; *The Mathematical Theory of Communication*; The University of Illinois Press, Urbana (1964).

Lista de figuras

Figura 1: *Distintas divisiones de un terreno cuadrado*.....58