

16  
Lej



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**EL CONCEPTO DE ENTROPIA DE LA TERMODINAMICA  
CLASICA A LOS PROCESOS IRREVERSIBLES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**F I S I C O**

**P R E S E N T A**

**EDUARDO MANUEL GONZALEZ DE LUNA**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Directores de Tesis: Dr. Sergio Cuevas García

ESTUDIOS PROFESIONALES  
Dr. Jesús Antonio del Río Portilla

MEXICO, D. F.

1996

FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "El concepto de entropía de la termodinámica clásica a los procesos irreversibles"

realizado por EDUARDO MANUEL GONZALEZ DE LUNA

con número de cuenta 795326-3 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

**Acreditación:**

Director de Tesis

Propietario DR. SERGIO CUEVAS GARCIA *S. Cuevas*

Propietario DR. MARCO ANTONIO MARTINEZ NEGRETE *M. Martínez*

Propietario DR. JESUS ANTONIO DEL RIO PORTILLA *J. Portilla*

Suplente DR. MARIANO LOPEZ DE HARO *M. López de Haro*

Suplente DR. FEDERICO VAZQUEZ HURTADO *F. Vazquez*

*A. Ruelas*  
Consejo Departamental de Física  
DR. ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

H. de ...  
...

**a mi madre**

**a la memoria  
de mi padre**

**Agradezco a mis amigos Sergio y Antonio por su continuo impulso, su apoyo incondicional y su orientación académica, que contribuyeron en gran medida a la realización de esta tesis.**

**Agradezco también al Dr. Marco Martínez Negrete, por su interesante discusión sobre diversos aspectos del tema, en particular el filosófico, y a los Drs. Mariano López de Haro y Federico Vázquez Hurtado, cuyos esclarecedores comentarios incidieron favorablemente en el contenido y la estructura final del trabajo.**

*cuando un ratón observa,  
¿cambia acaso el estado del universo?*

Albert Einstein

*la objetividad es la ilusión  
de que las observaciones pueden hacerse sin un observador.*

Heinz von Foerster

*ningún fenómeno es un fenómeno real  
hasta que es un fenómeno observado*

John Wheeler

# Contenido

INTRODUCCIÓN.	3
<b>1 LA ENTROPÍA EN LA TERMODINÁMICA CLÁSICA.</b>	<b>10</b>
1.1 Introducción.	10
1.2 Los motores y la Segunda Ley de la Termodinámica.	10
1.3 Los Enunciados de la Segunda Ley.	15
1.4 El Concepto de Entropía y sus Interpretaciones.	20
1.5 Comentario.	27
<b>2 LA ENTROPÍA EN LA FORMULACIÓN ESTADÍSTICA.</b>	<b>28</b>
2.1 Introducción.	28
2.2 La Entropía de Boltzmann.	29
2.3 La Entropía de Gibbs.	38
2.4 Comentario.	41
<b>3 LA ENTROPÍA LOCAL Y LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE LINEAL.</b>	<b>43</b>
3.1 Introducción.	43
3.2 La Hipótesis de Equilibrio Local.	45
3.3 Las Ecuaciones de Balance.	48
3.4 La Producción de Entropía.	52
3.5 Las Ecuaciones Fenomenológicas.	55
3.6 Las Relaciones de Onsager.	57
3.7 Comentario.	59
<b>4 LA ENTROPÍA MÁS ALLÁ DEL EQUILIBRIO LOCAL.</b>	<b>62</b>
4.1 Introducción.	62
4.2 Limitaciones de la TIL.	63
4.3 Las Teorías más allá del Equilibrio Local.	65
4.4 Comentario.	74

<b>5 ENTROPÍA Y OBJETIVIDAD.</b>	<b>75</b>
5.1 Introducción. . . . .	75
5.2 Entropía y Objetividad en el Realismo. . . . .	76
5.3 Comentario. . . . .	83
<b>DISCUSIÓN FINAL Y CONCLUSIÓN.</b>	<b>85</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>95</b>

## INTRODUCCIÓN.

En 1955, Albert Einstein escribió una carta a su viejo amigo Michele Besso en la que le decía: "No hay irreversibilidad en las leyes básicas de la física. Tienes que aceptar la idea del tiempo subjetivo, con su énfasis en que el ahora no tiene significado objetivo". Einstein y Besso, pese a su gran amistad, habían polemizado durante años sobre un asunto fundamental: el problema del tiempo. Besso por ese entonces tenía ochenta años, y acababa de publicar un artículo en el que intentaba reconciliar la relatividad general y la irreversibilidad del tiempo; poco después moriría. Einstein lo seguiría por este camino tan sólo un mes más tarde, a la edad de setenta y seis. En la carta de pésame a la viuda de Besso, Einstein había escrito: "Michele me ha precedido un poco en dejar este extraño mundo. Esto no es importante. Para nosotros, físicos convencidos, la distinción entre pasado, presente y futuro es sólo una ilusión, aunque persistente". Besso nunca estuvo satisfecho con esta visión. Profundamente interesado en las cuestiones filosóficas, en su correspondencia una y otra vez retornaba a Einstein con los mismos temas: ¿qué es la irreversibilidad? ¿cuál es su relación con el tiempo? ¿cómo se enlaza con las leyes básicas de la física? Y reiteradamente obtenía las mismas respuestas, la irreversibilidad es una ilusión, una impresión subjetiva que proviene de excepcionales condiciones iniciales, el tiempo es tan sólo una ilusión.

Tiempo e irreversibilidad son dos conceptos físicos que van de la mano. Por lo menos así ha sido desde que nació el concepto termodinámico de irreversibilidad, a mediados del siglo XIX. Nuestra experiencia cotidiana nos muestra que la inmensa mayoría de los fenómenos físicos son asimétricos en el tiempo, es decir, vemos que ocurren naturalmente en una dirección del tiempo y no en otra. Esta asimetría temporal de los fenómenos naturales que observamos se explica en física mediante el concepto de irreversibilidad. Un ejemplo de fenómeno irreversible es el siguiente: consideremos un vaso con agua al que le agregamos una gota de tinta, observaremos que en poco tiempo el agua y la tinta se mezclarán; y nadie esperará que el agua y la tinta vuelvan a separarse. Si alguien filmara este fenómeno, inmediatamente podría saberse cuándo la película se está pasando al revés, pues en ese caso, se observaría precisamente la separación de ambas sustancias, un movimiento que sería imposible de acuerdo a nuestra experiencia. Podemos decir entonces que la irreversibilidad del fenómeno da cuenta del sentido de dirección del tiempo en que el fenómeno sucede. De esta forma, la gran cantidad de fenómenos irreversibles que nos rodea, ocasiona en nosotros la impresión de un flujo

unidireccional del tiempo. A este sentido de dirección único que tienen los procesos naturales se le ha llamado 'la flecha del tiempo'. Es la apreciación de la flecha del tiempo lo que nos permite distinguir entre el pasado y el futuro; y si no apreciáramos la irreversibilidad de los fenómenos naturales, no podríamos hacer esta distinción.

Sin embargo, esto no nos dice de dónde surge la irreversibilidad que observamos. En el ejemplo considerado de la gota de tinta en el vaso de agua, nos encontramos frente al azaroso movimiento de un número enorme de moléculas, colisionando entre sí y con las moléculas de las paredes del vaso. Originalmente, las moléculas de tinta se encuentran concentradas en una pequeña región del volumen que contiene el vaso. Pero, debido a la agitación térmica, las moléculas de tinta se mueven en todas direcciones, chocando con las moléculas de agua hasta que, paulatinamente, se van distribuyendo por todo el volumen disponible. La complejidad del fenómeno, que involucra a tantos millones de partículas, hace que la probabilidad de que ocurra una mezcla cada vez más completa de todas las moléculas sea mucho mayor que la probabilidad de que las moléculas de tinta vuelvan a concentrarse en una pequeña región del volumen una vez que han comenzado a mezclarse. Esto explica nuestra apreciación de que el proceso ocurre en el tiempo en una sola dirección. En consecuencia, podemos afirmar que la irreversibilidad se aprecia cuando nos encontramos frente a fenómenos azarosos muy complejos, para los cuales la probabilidad de una reversión a las condiciones iniciales es tan extremadamente baja, que simplemente no se observa en la práctica. Pero, sin embargo, una probabilidad extremadamente baja no significa imposibilidad de principio; es decir, si pudiéramos esperar el tiempo suficiente (un periodo tal vez mayor que la propia edad del universo) observaríamos un día como el agua y la tinta se separan -observaríamos eventualmente la reversión o recurrencia del fenómeno.

Consideremos ahora otro ejemplo de un fenómeno cualitativamente similar al anterior, pero cuantitativamente muy distinto. Supongamos sólo dos moléculas de agua confinadas en un pequeño recipiente cúbico de, digamos,  $1 \text{ mm}^3$  de volumen. Supongamos además que, en un instante dado, las dos moléculas se encuentran situadas en una de las aristas del cubo. Si se les deja libres, las moléculas cambiarán continuamente de posición, chocando con las paredes del recipiente, pero también chocando entre sí. Intuitivamente esperaríamos que ambas moléculas colisionen, es decir, se encuentren de nuevo, en un periodo relativamente corto según nuestros parámetros; de manera que bien podríamos observar el fenómeno de la reunión de las moléculas en la misma arista del cubo de la que partieron. Este es un ejemplo de un

fenómeno reversible en el tiempo. Sin embargo, la diferencia entre el anterior ejemplo de fenómeno irreversible y este último, es sólo que el segundo es mucho más simple, y es esta simplicidad lo que hace que la reversibilidad del fenómeno sea observable.

Este argumento parece implicar que la irreversibilidad de los fenómenos no es real, sino que es sólo una apreciación, debida a nuestras limitaciones para observar los fenómenos durante el 'suficiente tiempo' ¿podemos concluir entonces que la irreversibilidad es una ilusión? ¿que el tiempo es sólo una impresión subjetiva sin existencia 'real'? Puesto que estas preguntas son de corte filosófico, su respuesta depende de consideraciones de tipo filosófico, más que estrictamente físico. Depende principalmente de lo que consideremos que son las 'leyes básicas de la física'. Las leyes de la mecánica, ya sea clásica o cuántica, o las leyes de la electrodinámica, son leyes reversibles en el tiempo, es decir, la descripción que se obtiene de estas leyes es invariante con respecto a inversiones temporales. El pasado y el futuro juegan el mismo papel para la clase de fenómenos de los que se ocupan la mecánica o la electrodinámica. Pero las leyes de la termodinámica describen otro tipo de fenómenos para los cuales la dirección del tiempo es esencial; estos son fenómenos que evolucionan en el tiempo. Hasta la primera mitad del siglo pasado, este tipo de fenómenos se habían excluido de la descripción fundamental de la física; y no es sino hasta entonces, que el concepto de evolución se introduce mediante la *segunda ley de la termodinámica* y la función *entropía* cuyo cambio da cuenta del grado de irreversibilidad de los fenómenos [Prigogine, 1980]. La segunda ley de la termodinámica -la ley del incremento de entropía- señala una dirección del tiempo en la cual evoluciona la inmensa mayoría de los procesos de la naturaleza, y en este sentido puede decirse que es una ley irreversible. Prigogine ha llamado 'física del ser' a la descripción obtenida de las leyes reversibles de la mecánica, en alusión a su carácter invariante o 'inmutable' con respecto al tiempo. Y ha llamado 'física del devenir' a la descripción termodinámica, que indica una flecha del tiempo al describir los fenómenos de su campo de estudio.

Históricamente, las leyes que se han considerado básicas en la física han sido siempre las leyes reversibles, como las de la mecánica. Estas leyes describen el comportamiento de fenómenos relativamente más simples que los fenómenos que describen las leyes irreversibles -las que describen fenómenos que no admiten inversiones temporales- como la segunda ley de la termodinámica. La explicación que ofrece la mecánica clásica se ha visto durante mucho tiempo como el prototipo de la racionalidad científica. Entre las características atribuidas a la mecánica clásica está la de ser estrictamente de-

terminista. Pero este determinismo estricto se cumple sólo cuando el sistema bajo estudio es relativamente simple, es decir, cuando es posible especificar con buena precisión las condiciones iniciales del sistema, a partir de las cuales calcular su comportamiento dinámico, vía sus ecuaciones de movimiento. Por ejemplo, la mecánica clásica comienza propiamente con las leyes planetarias de Kepler, y con la solución de Newton al problema del movimiento de dos cuerpos. Sin embargo, cuando se toma en cuenta un tercer cuerpo, que puede ser un tercer planeta, la descripción dinámica se complica enormemente. Resulta prácticamente imposible conocer, por ejemplo, si el sistema solar es un sistema *estable* durante un largo periodo de tiempo, aun cuando a corto plazo pueda considerarse un sistema estable. Entonces, cuando el sistema es más complejo, el conocimiento impreciso de sus condiciones iniciales no permite conocer con precisión el comportamiento dinámico del sistema. El concepto simple de *trayectoria*, en el caso de sistemas complejos se vuelve inútil, y es necesario buscar otro tipo de descripciones del sistema mediante la introducción de conceptos nuevos de tipo estadístico como, por ejemplo, la noción de *ensamble* de la mecánica estadística. Por consiguiente, al abandonar el concepto de trayectoria, se abandona también el determinismo estricto; y se pasa a predicciones de tipo estadístico, con resultados *promedio*. Este es el tipo de descripción de la mecánica estadística. Y los resultados de las mediciones de las variables que describen el comportamiento de los sistemas termodinámicos, también pueden verse como resultados promedio.

La consideración del tiempo y la irreversibilidad como nociones subjetivas tiene como base el punto de vista de que las leyes reversibles de la mecánica son las leyes fundamentales de la física. Pero no todos los físicos comparten la visión de la descripción dinámica como la descripción básica. Desarrollos recientes en el estudio de las fluctuaciones de los sistemas dinámicos indican que la mayoría de los sistemas estables de los que se ocupa la mecánica clásica, a largo plazo se vuelven inestables, y por tanto la misma mecánica clásica requiere de métodos estadísticos. Según esta visión, el concepto de ley física de la mecánica clásica, que tiene por objeto un sistema individual al que corresponde una descripción estrictamente determinista, es sólo una idealización. Esta idealización es válida en tanto que el sistema pueda considerarse estable, pues en este caso límite, el sistema evolucionará de manera única, a corto plazo. Pero, cuando se trata de un sistema dinámico inestable, no es posible determinar una sola forma de evolución y la descripción adecuada no es la determinista, sino la estadística. Desde este punto de vista, la descripción básica resulta ser la descripción de los fenómenos irreversibles de tipo termodinámico. El tiempo, la irreversibilidad y la entropía, lejos de

ser ilusiones, son conceptos objetivos con existencia real.

Podemos en general distinguir aquí entre dos sentidos de la palabra 'objetividad': uno 'fuerte' y otro 'débil'. El sentido fuerte de objetividad es usado en la concepción de la ciencia y de la realidad científica de la corriente filosófica llamada 'realismo'. En este sentido fuerte, la objetividad se refiere a enunciados sobre cosas que existen en el mundo real independiente, sobre eventos que ocurren *independientemente* de la percepción humana, sobre hechos del mundo externo. Consecuentemente, la subjetividad en un sentido fuerte se referiría a enunciados sobre cosas y eventos dependientes del sujeto de la percepción, sin una correspondencia necesaria con un mundo externo. En un sentido débil, la objetividad se refiere a enunciados de 'acuerdo público' -lo que en filosofía se llama a veces 'intersubjetividad'- es decir, la objetividad se define mediante los criterios acordados por una comunidad de individuos que comparten un mismo marco conceptual o paradigma, la 'comunidad epistémica'. Este sentido débil de objetividad es afín a la corriente filosófica del 'antirrealismo'. En oposición a la postura realista puede adoptarse una interpretación antirrealista de la ciencia y de la realidad científica que cuestionaría la independencia total entre el mundo y el sujeto del conocimiento.

La postura filosófica tradicional del *realismo* puede sintetizarse de la siguiente manera: "El realismo es la perspectiva de que los objetos materiales existen externamente a nosotros e independientemente de nuestra experiencia sensorial" [Devitt, 1991], para el realismo, el mundo físico existe no sólo objetivamente sino independientemente de la mente. El realismo se opone directamente al *idealismo*, que sostiene que no existen objetos o realidades externas aparte de nuestro propio conocimiento o conciencia de ellos, el mundo es dependiente de la mente y en este sentido es mental. El *antirrealismo*, como lo entenderemos en este trabajo, niega la independencia entre el mundo y la mente, ambos son aspectos de una misma realidad y su separación es arbitraria. Así entendido, el antirrealismo es una postura intermedia entre el realismo y el idealismo.

A lo largo de la mayor parte de este trabajo, se usarán los sentidos realistas de objetividad y de subjetividad, por ser el realismo el paradigma filosófico predominante entre los científicos -aunque no siempre críticamente ni de manera explícita-. En particular, en la ciencia se adopta comúnmente una versión del realismo llamada 'realismo científico', que se apoya en los descubrimientos científicos y los concibe como aproximaciones cada vez más cercanas al conocimiento del mundo real independiente. En este trabajo expondremos el problema de la objetividad del concepto de entropía, desde

la perspectiva del realismo científico, para finalmente proponer un enfoque antirrealista del problema.

La *entropía* es una cantidad física cuyo cambio da cuenta de la irreversibilidad de un proceso en un sistema dado. El concepto de entropía es uno de los más controvertidos de la física contemporánea. Las distintas formulaciones de la segunda ley de la termodinámica y la discusión en torno a sus diversas interpretaciones no han logrado aclarar el significado de dicho concepto, sobre todo cuando se le pretende extender a teorías termodinámicas más generales que la termodinámica clásica, la teoría que le dio origen. Por lo mismo, su extrapolación a otras áreas de las ciencias naturales, como pueden ser la biología o la astrofísica, supone aun mayores complicaciones. Además, la noción de la entropía se ha aplicado, muchas veces de manera poco rigurosa, en otros ámbitos del conocimiento. La reflexión sobre el significado de la entropía ha llevado a relacionarla estrechamente con otros conceptos, como el tiempo, el caos o la información, nociones que son fundamentales para las ciencias sociales, la filosofía de la ciencia y el conocimiento en general.

Por otra parte, en el aspecto didáctico, la diversidad en los enfoques y las interpretaciones de la entropía da como resultado una ambigüedad en el concepto, que dificulta la comprensión clara del mismo por parte de los estudiantes.

En este trabajo se hace una revisión del concepto de entropía a lo largo de la historia desde su surgimiento. El objetivo es dar un panorama general del desarrollo del concepto, mediante su seguimiento a través de algunas de las más importantes teorías que incluyen el término 'entropía' como parte integrante de sus formalismos. Se discutirán de paso algunos de los principales problemas que se presentan al tratar de extender la segunda ley de la termodinámica clásica a teorías más generales. En particular se enfatiza, a lo largo de todo el trabajo, el problema filosófico de la objetividad o la subjetividad de la entropía, problema que ha preocupado a muchos especialistas de este tema y que, desde nuestra perspectiva, tiene una relevancia fundamental que no es posible soslayar en ninguna discusión que pretenda contribuir a aclarar en algo el significado de este concepto físico.

En el primer capítulo se presenta el origen del concepto de entropía, surgiendo del estudio de la eficiencia en los motores de vapor hasta llevar a la formulación de Clausius de la segunda ley de la termodinámica. Se exponen además algunos de los distintos enunciados de la Segunda Ley y otras nociones fundamentales de la termodinámica clásica, como por ejemplo, las restantes leyes de la termostática y la ecuación  $TdS$  de Gibbs. Por último,

se mencionan las diversas interpretaciones del concepto clásico de entropía en relación con otros conceptos básicos, como el desorden, el tiempo, la información, etc.

En el segundo capítulo se presentan brevemente los fundamentos estadísticos de la termodinámica clásica, es decir, los planteamientos básicos de la mecánica estadística, poniendo énfasis en las definiciones de Boltzmann y Gibbs de la entropía. Se discuten algunas paradojas planteadas en el siglo pasado contra la visión objetiva de la irreversibilidad y la flecha del tiempo.

En el capítulo tres se analiza la propuesta de Onsager para extrapolar el concepto de entropía a los procesos fuera de equilibrio. Se comentan las hipótesis básicas de la llamada termodinámica irreversible lineal, a saber, la hipótesis de equilibrio local, la ecuación de balance de entropía, las leyes fenomenológicas lineales y las relaciones de reciprocidad de Onsager. Finalmente, se discute la formulación local de la Segunda Ley.

En el capítulo cuarto se mencionan algunas de las limitaciones de la teoría lineal de Onsager expuesta en el anterior capítulo. Se presentan someramente algunas de las muchas teorías alternativas que buscan describir procesos alejados del equilibrio. Se enfoca la discusión hacia las repercusiones de estas distintas formulaciones sobre el concepto de entropía y la Segunda Ley.

En el capítulo cinco se presenta una discusión de carácter propiamente filosófico. Se discute, desde la perspectiva filosófica del llamado realismo científico, el problema de la objetividad o la subjetividad del concepto de entropía según se presenta en distintas teorías.

Por último, se presenta una discusión final que incluye algunas objeciones a la postura filosófica del realismo, y para finalizar, se señala una visión alternativa de tipo antirrealista para el tratamiento del problema de la objetividad de los conceptos científicos.

## Capítulo 1

# LA ENTROPÍA EN LA TERMODINÁMICA CLÁSICA.

### 1.1 Introducción.

En este capítulo se esquematizan algunas de las ideas surgidas al estudiar la entropía. Primeramente nos ocuparemos del nacimiento y desarrollo del concepto de entropía, en el siglo pasado, a partir de los problemas que plantearon los motores de vapor. A continuación expondremos algunos de los enunciados de la segunda ley de la termodinámica, la cual expresa la forma como la entropía se comporta en los procesos físicos. Se expondrán además las otras leyes de la termodinámica y otros conceptos y resultados de relevancia para la comprensión del tema, hasta llegar a la ecuación  $TdS$  de Gibbs. Por último, comentaremos algunas de las más interesantes implicaciones de la Segunda Ley y de las relaciones de la entropía con otros conceptos básicos. Se discuten brevemente las relaciones de la entropía con la irreversibilidad, el caos molecular, la flecha del tiempo, la 'degradación' de la energía, las restricciones de un sistema, y se introduce en la discusión el problema de la objetividad de la entropía.

### 1.2 Los motores y la Segunda Ley de la Termodinámica.

La invención de los motores de vapor durante la primera mitad del siglo XVII y su desarrollo posterior evidenció la necesidad de construir una teoría que diera respuesta a los nuevos problemas surgidos. La noción de un *motor de calor* estaba ya en el aire desde hacía ya algún tiempo: una máquina que

operara mediante la extracción de calor de un foco en equilibrio térmico a temperatura  $t_1$  y la transmisión de este calor a otro foco en equilibrio térmico a una temperatura  $t_2$ , menor que la primera. Las ideas de Nicolás Sadi Carnot llevaron a la definición de algunos conceptos fundamentales. En su trabajo de 1824, "Reflexiones sobre la potencia motriz del calor y sobre las máquinas apropiadas para desarrollar esta potencia", definió la *eficiencia* de un motor de calor que operara entre estos dos focos, como la razón entre el trabajo obtenido y el calor recibido:

$$e(t_1, t_2) = \frac{W}{Q}. \quad (1.1)$$

Al estudiar estas máquinas Carnot introdujo otro importante concepto: el de *motor de calor reversible*, es decir, un motor que no sólo puede operar 'hacia adelante' en la forma ya mencionada, sino que, mediante cambios diferenciales en su medio ambiente puede recorrer exactamente su mismo proceso a la inversa, recibiendo trabajo y transmitiendo calor. Carnot pudo deducir de su análisis un importante resultado conocido hoy como el *Principio de Carnot* que se puede formular de la siguiente manera: "*Ningún motor puede ser más eficiente que un motor reversible operando entre los mismos dos focos a temperaturas constantes*".

Por otra parte, Carnot se percató de que la eficiencia de un motor de calor reversible es independiente de los materiales de los que está construido, y sólo depende de las temperaturas de las fuentes entre las que trabaja. Esto es, existe una función universal para la eficiencia de un motor reversible  $e_r(t_1, t_2)$ .

Carnot no llegó a formalizar sus ideas en una teoría pues, en su tiempo, Joule aún no desarrollaba la noción de la equivalencia mecánica del calor, que sería esencial para la construcción posterior de la nueva teoría. Joule fue quien midió por primera vez en 1843 el equivalente en energía mecánica de la energía calorífica, al estudiar un problema inverso al de Carnot pues, en vez de producir trabajo mediante la introducción de calor a un sistema, generaba calor mediante la aplicación de trabajo a un sistema. Se utilizó originalmente un dispositivo en el cual unas pesas caían una distancia determinada haciendo girar un conjunto de aspas fijas a un eje dentro de un recipiente de paredes adiabáticas (impermeables al calor) relleno de agua. Las pesas se unían al eje por medio de una cuerda enrollada en él, que pasaba por una polea. El trabajo mecánico neto transmitido al agua por las aspas se calculaba

conociendo los pesos y las distancias recorridas al caer, y el incremento en la energía calorífica del agua se determinaba midiendo con un termómetro el aumento en la temperatura del agua y conociendo su masa. El resultado de este y de otros experimentos -que efectuó Joule posteriormente con el mismo fin- fue que la cantidad de calor producido en el sistema siempre era proporcional al trabajo suministrado, independientemente del dispositivo utilizado [García-Colín, 1990c]<sup>1</sup>.

Los experimentos de Joule llevaron a establecer los conceptos de *calor* como una forma de energía que fluye entre dos cuerpos debido a una diferencia de temperaturas entre ellos, y de *trabajo* como energía que se transmite de un sistema a otro, sin que intervenga directamente una diferencia de temperaturas. Asimismo, llevaron también a la definición de una nueva cantidad, la *energía interna*  $U$  para un sistema termodinámico, cuyo incremento,  $\Delta U$ , en cualquier transformación termodinámica está dado por:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (1.2)$$

siendo  $\Delta Q$  la cantidad neta de calor absorbida por el sistema y  $\Delta W$  la cantidad neta de trabajo hecha por el sistema. La cantidad  $\Delta U$  es siempre la misma para todas las transformaciones que lleven al sistema desde un estado inicial dado hasta un estado final dado, es decir, la ecuación (1.2) define a  $U$  como una *función de estado*. A la relación anterior, que establece la equivalencia entre la energía interna, el calor y el trabajo en los sistemas físicos, se le conoce como la **Primera Ley de la Termodinámica**.

El establecimiento de la primera ley fue fundamental para enlazar las ideas de Carnot surgidas de los estudios sobre motores; y pasada la mitad del siglo XIX, William Thomson (Lord Kelvin) y Rudolf Clausius lograron reunir los conceptos en una teoría formal. En una notable serie de artículos "Sobre la Teoría Dinámica del Calor" durante el período 1851-55, Kelvin reveló una forma matemática para la eficiencia del motor reversible de Carnot  $e_r$ . Estas investigaciones llevaron además, a la definición de una escala universal de temperaturas independiente de los materiales de construcción de los termómetros, a la que se le llamó *escala absoluta* o *Kelvin*. Denotando con  $T$  a la temperatura en estas unidades absolutas o grados Kelvin, la eficiencia reversible de Carnot puede escribirse como

$$e_r(T_1, T_2) = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.3)$$

---

<sup>1</sup>La constante de proporcionalidad siempre coincidía dentro de un error experimental de 5%.

que es la máxima eficiencia que puede tener cualquier máquina que opere entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , ( $T_2 < T_1$ ) [García-Colín, 1986; Huang, 1987]. De la ecuación (1.3) se concluye que para  $T_2 = 0$  la eficiencia del un motor de Carnot es máxima (100%). Cuando la fuente de baja temperatura se encuentra a cero grados Kelvin, todo el calor absorbido de la fuente de alta temperatura se convierte en trabajo lo que, como se verá después, constituye una imposibilidad práctica. A la temperatura límite  $T = 0$  se le llama el *cero absoluto*.

Con el resultado (1.3), se puede obtener una expresión matemática explícita para el principio de Carnot,  $e \leq e_r$ . Si, entre dos fuentes,  $Q_1$  es el calor recibido del foco a la temperatura  $T_1$  y  $-Q_2 > 0$  es el calor cedido al foco a la temperatura  $T_2$ , entonces la eficiencia de la máquina es:

$$e = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.4)$$

donde la primera igualdad asegura la validez de la primera ley de la termodinámica. Una manera alternativa de escribir esto es:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (1.5)$$

y, de hecho, Kelvin generalizó este análisis a un motor de calor corriendo cíclicamente entre  $n$  fuentes a diferentes temperaturas. Entonces se tiene:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (1.6)$$

Es importante subrayar que estos resultados se refieren exclusivamente a motores de calor, y su extrapolación a otro tipo de sistemas no está garantizada.

Por la misma época Clausius, en un artículo de 1850, y posteriormente en su libro de 1876, formulaba explícitamente las leyes de la termodinámica. Mientras Kelvin no fue capaz de apreciar entonces las enormes consecuencias de la ecuación (1.6), Clausius notó la posibilidad de extenderla a una forma integral sobre un ciclo completo,

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0, \quad (1.7)$$

donde la igualdad se aplica a un proceso reversible. Pero en este caso,  $T$  es la temperatura del sistema,  $d'Q$  es una diferencial inexacta y la integral sobre

cualquier parte del ciclo es independiente de la trayectoria. A la ecuación (1.7) se le llama el *Teorema de Carnot-Clausius*.

Aunque le tomó cierto tiempo comprender cabalmente estas ideas, en 1865 Clausius se percató de que se había descubierto una nueva función de estado termodinámica, a la cual nombró *entropía* (del griego tropos, que significa transformación o cambio) y denotó con la letra  $S$ . Si se escoge un estado fijo  $O$  como estado de referencia, la entropía  $S(A)$  para cualquier estado  $A$  se define como:

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{d'Q}{T}, \quad (1.8)$$

donde la trayectoria de integración es sobre cualquier trayectoria reversible que una  $O$  con  $A$ . Por consiguiente, la entropía -como todo potencial- se define hasta una constante aditiva arbitraria [Huang, 1987].

Sin embargo, el *cambio en la entropía* entre dos estados sí está completamente definido:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{d'Q}{T}, \quad (1.9)$$

sobre una trayectoria reversible que lleve de  $A$  a  $B$  (pasando por una serie de estados de equilibrio). Se sigue de esta ecuación que para cualquier transformación infinitesimal reversible el cambio de  $S$  es:

$$dS = \frac{d'Q}{T}, \quad (1.10)$$

ecuación que contiene a  $1/T$  como el factor integrante que convierte a la diferencial inexacta  $d'Q$  en una diferencial exacta, es decir, existe una función  $S$  cuya diferencial es  $dS$ ; o, en otras palabras, la integral  $\int dS$  es independiente de la trayectoria de integración y sólo depende de los límites de integración. Por consiguiente, para cualquier transformación arbitraria:

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (1.11)$$

donde la igualdad se aplica para una transformación reversible.

Si el sistema está aislado, entonces  $d'Q = 0$  para cualquier transformación. En este punto Clausius pudo reformular el principio de Carnot como:

$$S_{final} \geq S_{inicial}, \quad (1.12)$$

para cualquier proceso que comience y termine en estados de equilibrio térmico. Esta es, de hecho, una formulación de la segunda ley de la termodinámica, que llamaremos el "*enunciado de Clausius*":

**Segunda Ley de la Termodinámica:** “En un proceso cíclico reversible, la entropía total de todos los sistemas involucrados permanece constante. y en un proceso irreversible la entropía total aumenta”.

### 1.3 Los Enunciados de la Segunda Ley.

La segunda ley de la termodinámica se ha caracterizado por la gran diversidad de sus enunciados, cada uno de los cuales enfatiza algún aspecto de la ley. Las equivalencias entre ellos no siempre son obvias. Por ejemplo:

El enunciado de Clausius de la Segunda Ley se propuso originalmente en una forma negativa: “Es imposible un proceso cuyo único efecto sea la transferencia de calor de una fuente a otra que se encuentre a una temperatura más elevada” [Huang, 1987].

El enunciado de Kelvin de la Segunda Ley, que fue modificado posteriormente por Planck, dice: “Es imposible un proceso cuyo único efecto sea la absorción de calor de una fuente y la conversión de este calor en trabajo”.<sup>2</sup>

Es posible demostrar que estos dos enunciados son equivalentes. En ambas formulaciones la condición de unicidad es fundamental. Por ejemplo, en la expansión reversible e isotérmica de un gas ideal en contacto con una fuente calorífica, la energía interna no cambia ( $\Delta U = 0$ ), y el gas hace trabajo sobre su medio ambiente y absorbe calor durante la expansión. Por la Primera Ley, el trabajo hecho es igual al calor absorbido. El sistema ha absorbido una cantidad de calor y lo ha convertido completamente en trabajo. Sin embargo, este efecto no es el único del proceso pues, en el estado final, el gas ocupa un volumen mayor, y por lo tanto, no hay una violación del enunciado Kelvin-Planck.

Para lograr una mayor comprensión del concepto de entropía es conveniente suponer situaciones idealizadas en las cuales los procesos de interés definan el sistema a estudiar, y el resto del mundo constituya el entorno del sistema. Es común considerar el caso especial de un *sistema aislado*, sistema que no tiene en absoluto contacto con el mundo externo. Aunque en realidad en la naturaleza ningún sistema puede estar completamente aislado de su entorno (excepto quizás el mismo universo), ésta ha sido no obstante una idealización de gran ayuda. Otros dos tipos principales de sistemas se estudian frecuentemente en la termodinámica: los *sistemas cerrados*, que pueden intercambiar energía con el medio que los rodea; y los *sistemas abiertos*, que

---

<sup>2</sup>Esta formulación no es válida en el caso de sistemas con temperaturas negativas [Zemansky, 1979].

pueden intercambiar tanto energía como materia con los alrededores.

Acerca de la condición del aumento de entropía para los procesos irreversibles es importante subrayar lo siguiente. En primer lugar, la Segunda Ley se refiere únicamente a sistemas aislados. Es claro que la entropía de un sistema puede decrecer si se incrementa la entropía de su medio ambiente. En segundo término, el postulado anterior está restringido absolutamente a procesos que empiezan y terminan en estados de equilibrio. La entropía y la temperatura se definen para estados en equilibrio. Para estados fuera del equilibrio estas cantidades no están en general bien definidas, como se verá en los capítulos posteriores. Si se ignora esta restricción pueden suponerse posibles procesos imposibles en los hechos. En tercero, la ecuación (1.9) se refiere sólo a *cantidades experimentales*, es decir, susceptibles de ser medidas. Usualmente, es posible medir en principio los cambios en la entropía mediante la suma de los cambios de  $d'Q/T$  a lo largo de todo el proceso, de acuerdo a la referida ecuación. Por esto, a la entropía así definida se le puede llamar *entropía experimental*.

En tiempos más recientes, E. Jaynes propuso un nuevo enunciado del postulado de Clausius que incorpora el concepto de entropía experimental: "*En un proceso adiabático reproducible que empieza desde un estado de completo equilibrio térmico, la entropía experimental no puede decrecer*" [Jaynes, 1965], entendiéndose por 'completo' que el sistema no tiene memoria de procesos pasados para así evitar posibles violaciones. En esta última forma, la Segunda Ley es vista como un requerimiento para que un proceso microscópico sea experimentalmente 'reproducible' [Jaynes, 1965]. La reproducibilidad de un estado de equilibrio implica que el conjunto de variables del sistema independientes del tiempo es controlable, de manera que puede ser reproducido experimentalmente en el laboratorio cuantas veces sea necesario. Esto es una condición para que dicho conjunto de variables sea útil para describir el estado de equilibrio. No debe olvidarse que la termodinámica clásica sólo trata con sistemas que están en equilibrio [García Colín, 1986].

En la práctica, lo que el experimentador mide una vez que una transformación termodinámica o cambio de estado ha ocurrido en un sistema determinado, es el *cambio* en la entropía del mismo. De la definición de la entropía, ecuación (1.8), se observa que la entropía de un estado específico  $A$  queda definida hasta una constante aditiva, la cual dependerá de la elección que se haga del valor de la entropía del estado *arbitrario*  $O$  de referencia, siempre y cuando exista una transformación reversible que una  $O$  con  $A$ . En 1905 Nernst proporcionó una regla que pretende asignar un valor objetivo o absoluto para dicha constante. A esta regla se le ha llamado la Tercera

**Ley de la Termodinámica:** *“El límite del cambio de la entropía para un sistema termodinámico en cualquier proceso reversible e isotérmico entre estados de equilibrio, tiende a cero cuando  $T$  tiende a cero”* [García-Colín, 1986, p.326]. Este es el enunciado de Nernst-Simon de la Tercera Ley. Posteriormente Planck propuso un enunciado alternativo: *“La entropía de un sistema en el cero absoluto es una constante universal, a la que se le puede asignar el valor cero”* [Huang, 1987]. La Tercera Ley da el estatus absoluto de constante universal a la entropía de todos los sistemas en el cero absoluto [Martínez Negrete, 1996; Fermi, 1956]. Sin embargo, según algunos especialistas [García-Colín, 1986], la validez de la asignación del valor cero para la entropía en el cero absoluto parece limitarse al caso de sustancias puras en estados de equilibrio, y presenta algunos problemas para sistemas termodinámicos (como el  $CO_2$ , el vidrio, etc.) que acceden al cero absoluto en estados de equilibrio metaestable para los que la entropía es una constante, independiente del proceso, pero distinta de cero. En todo caso, es imposible determinar experimentalmente un valor de la entropía en el cero absoluto. Un enunciado equivalente de la Tercera Ley es el de la inalcanzabilidad del cero absoluto: *“La entropía de un sistema no puede reducirse a su entropía en el cero absoluto mediante una serie finita de procesos”* [Zemansky, 1979, p.512].

En la mayoría de los textos, se discute solamente el postulado de Clausius de la Segunda Ley en alguna de las formas antes expuestas, las cuales están expresadas en una forma débil en el sentido de que sólo señalan la dirección en la que la entropía experimental, definida en la ecuación (1.9), puede cambiar en cualquier proceso, sin proporcionar mayor información sobre el estado de equilibrio final. Pero existe otra forma más ‘fuerte’, ya empleada por Gibbs en 1878 y que considera esto último: *“La entropía experimental total se incrementa en un proceso irreversible, y lo hará hasta el máximo permitido por las restricciones impuestas sobre el sistema”* [Jaynes, 1965]. Esta condición de entropía máxima será de gran importancia para el posterior desarrollo de una forma axiomática de la teoría termodinámica. Es posible demostrar, que la forma débil de la Segunda Ley se deduce de esta última forma [Jaynes, 1965].

Para fines didácticos, existen principalmente dos caminos que llevan a enunciar la segunda ley de la termodinámica y deducir sus consecuencias: el método inductivo, basado en el trabajo de Carnot, Kelvin y Clausius; y el método axiomático o deductivo, original de Caratheodory.

El primer método, que se ha planteado ya en este trabajo, tiene como finalidad llegar a la formulación Kelvin-Planck de la Segunda Ley, o a su

equivalente, el enunciado de Clausius, reproduciendo los análisis de los motores de calor, que históricamente se dieron en el siglo pasado. Se comienza por definir un ciclo reversible llamado el ciclo de Carnot, y se enuncia el principio de Carnot: un motor que funciona siguiendo este ciclo reversible entre dos focos a temperaturas distintas, tiene mayor eficiencia que cualquier otro que opere entre los mismos dos focos. Después se establece que todos los motores de Carnot que funcionen entre estos focos tienen la misma eficiencia, independientemente de los materiales que los formen; se define la escala Kelvin o absoluta de temperaturas de modo que sea independiente de las sustancias o propiedades de los termómetros. Se deduce luego el teorema de Carnot-Clausius, que define la existencia de la función entropía, y se llega a la formulación de Clausius de la Segunda Ley. El método técnico de desarrollar las consecuencias del enunciado de Clausius o de su equivalente el enunciado de Kelvin-Planck es riguroso y general, y ha sido de enorme utilidad para el diseño y construcción de motores y frigoríficos.

El método axiomático de Caratheodory [Zemansky, 1979] reemplaza los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck por un único postulado: "*En la proximidad de todo estado de equilibrio de un sistema con un número cualquiera de variables termodinámicas, existen estados que no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles*". A partir de éste se deduce la escala Kelvin de temperaturas y todas las otras consecuencias del método inductivo. El aparato matemático necesario para partir de este postulado planteaba originalmente muchas más dificultades que el menos complicado manejo de energías recibidas y cedidas por los motores y frigoríficos, por lo que tardó en popularizarse entre los físicos; no obstante, en los últimos tiempos se ha logrado simplificar un tanto gracias a los trabajos de Pippard, Sears, y otros [Zemansky, 1979]. Todas las consecuencias del postulado de Caratheodory se deducen asimismo directamente del enunciado Kelvin-Planck.

Callen expresa la forma fuerte de Gibbs de la Segunda Ley, basado en el método axiomático de Caratheodory, mediante un 'postulado de entropía máxima' que dice: "*Existe una función (denominada entropía  $S$ ) de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas, son aquéllos que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados*" [Callen, 1981, p.23]. Entendiendo por *extensivos* aquellos parámetros de un sistema compuesto cuyos valores son iguales a la suma de los mismos en cada uno de los subsistemas que integran el sistema compuesto.

Gibbs ya había observado que la entropía  $S$  es una propiedad sólo del estado *macroscópico* de equilibrio. La cantidad física teórica  $S$  es una función de las variables termodinámicas macroscópicas que describen adecuadamente el estado termodinámico del sistema bajo consideración, es decir:

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_t), \quad (1.13)$$

siendo  $X_j$  las  $t$  variables macroscópicas que describen el proceso. Si las  $X_j$  son parámetros extensivos (con  $X_0 = U$ , la energía interna del sistema), la ecuación (1.13) se llama la *relación entrópica fundamental* del sistema; y las variables  $X_j$  se denominan *parámetros extensivos entrópicos* [Callen, 1981]. Considerando una variación infinitesimal:

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \quad (1.14)$$

y designando a las cantidades  $\partial S / \partial X_k$  por  $F_k$ :

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}, \quad (1.15)$$

los valores  $F_k$  son funciones de las  $X_j$  y se les denomina *parámetros intensivos entrópicos*. Cuando se conoce la relación fundamental de un sistema particular, toda la información termodinámica concerniente al sistema puede deducirse a partir de ella.

### La Ecuación $TdS$ de Gibbs.

En general, la Segunda Ley para cambios infinitesimales puede escribirse como:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}. \quad (1.16)$$

Consideremos un sistema termodinámico en el que ocurre un proceso infinitesimal y reversible en el cual el sistema intercambia con el exterior una cantidad infinitesimal de calor  $d'Q$  con una fuente a temperatura  $T$ . Por la Segunda Ley, el cambio infinitesimal en la entropía del sistema está dado por la ecuación (1.10):

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \quad (1.17)$$

Si se combina la ecuación (1.17) con la primera ley de la termodinámica en su forma diferencial:

$$dU = d'Q - d'W, \quad (1.18)$$

que expresa que la energía intercambiada por el sistema con el exterior durante un pequeño intervalo de tiempo  $dt$  es debida al calor recibido por el sistema más el trabajo mecánico  $d'W$  realizado sobre sus alrededores, el cual, en términos de la presión  $p$  y el volumen  $V$ , es

$$d'W = pdV, \quad (1.19)$$

se llega a la expresión:

$$TdS = dU + pdV, \quad (1.20)$$

que es la llamada *ecuación fundamental de Gibbs* para el sistema cerrado.

Para el caso de un sistema abierto, en el que ocurren variaciones en la composición del sistema, Gibbs generalizó la ecuación (1.20) escribiendo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial m_i}\right) dm_i, \quad (1.21)$$

donde el último término considera el intercambio de materia, siendo las  $m_i$  el número de moles para cada componente. De esta forma, obtuvo la ecuación:

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dm_i, \quad (1.22)$$

siendo las cantidades  $\mu_i$  los llamados *potenciales químicos*. Esta es la ecuación de Gibbs para la entropía en sistemas abiertos. Los potenciales químicos son a su vez funciones de las variables termodinámicas como la temperatura, la presión, la concentración, etc.

La ecuación de Gibbs, que combina las leyes primera y segunda, es una relación que contiene solamente variables de estado del sistema. Esta ecuación es básica para aplicar la termodinámica al estudio de problemas físicos, por lo que puede considerarse una ecuación básica de la termodinámica [García-Colín, 1986]. Aunque es válida sólo para procesos reversibles, es un punto de partida fundamental para la descripción teórica de los procesos irreversibles cercanos al equilibrio, como se verá en el capítulo tres.

## 1.4 El Concepto de Entropía y sus Interpretaciones.

La relación (1.12) es una de las más controvertidas en la física. Desde que en 1865 Clausius enunció la Segunda Ley en la forma general: "*La entropía del Universo tiende a un máximo*", sin que ampliara jamás las condiciones

que expresa que la energía intercambiada por el sistema con el exterior durante un pequeño intervalo de tiempo  $dt$  es debida al calor recibido por el sistema más el trabajo mecánico  $d'W$  realizado sobre sus alrededores, el cual, en términos de la presión  $p$  y el volumen  $V$ , es

$$d'W = pdV, \quad (1.19)$$

se llega a la expresión:

$$TdS = dU + pdV, \quad (1.20)$$

que es la llamada *ecuación fundamental de Gibbs* para el sistema cerrado.

Para el caso de un sistema abierto, en el que ocurren variaciones en la composición del sistema, Gibbs generalizó la ecuación (1.20) escribiendo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial m_i}\right) dm_i, \quad (1.21)$$

donde el último término considera el intercambio de materia, siendo las  $m_i$  el número de moles para cada componente. De esta forma, obtuvo la ecuación:

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dm_i, \quad (1.22)$$

siendo las cantidades  $\mu_i$  los llamados *potenciales químicos*. Esta es la ecuación de Gibbs para la entropía en sistemas abiertos. Los potenciales químicos son a su vez funciones de las variables termodinámicas como la temperatura, la presión, la concentración, etc.

La ecuación de Gibbs, que combina las leyes primera y segunda, es una relación que contiene solamente variables de estado del sistema. Esta ecuación es básica para aplicar la termodinámica al estudio de problemas físicos, por lo que puede considerarse una ecuación básica de la termodinámica [García-Colín, 1986]. Aunque es válida sólo para procesos reversibles, es un punto de partida fundamental para la descripción teórica de los procesos irreversibles cercanos al equilibrio, como se verá en el capítulo tres.

## 1.4 El Concepto de Entropía y sus Interpretaciones.

La relación (1.12) es una de las más controvertidas en la física. Desde que en 1865 Clausius enunció la Segunda Ley en la forma general: "*La entropía del Universo tiende a un máximo*", sin que ampliara jamás las condiciones

de validez que a su criterio debería tener dicho resultado, el significado del concepto de entropía ha sido objeto de muy diversas interpretaciones. Según los distintos puntos de vista que se adopten y el énfasis que se ponga en sus distintos aspectos, la entropía puede relacionarse con conceptos fundamentales de la física y de otras áreas del conocimiento. Para ejemplificar esto, en esta última sección nos ocuparemos brevemente de: la irreversibilidad de los procesos físicos, el desorden o caos molecular, el sentido del tiempo en el que ocurren los procesos naturales, la 'degradación' de la energía, el carácter de las 'restricciones' impuestas sobre los sistemas físicos y la información que se tiene de los mismos. Plantearemos la manera en que estas nociones se han enlazado con la entropía y algunos de los cuestionamientos que han surgido al respecto; y mencionaremos finalmente cómo es que la entropía se relaciona con el problema de la *objetividad* y la *subjetividad* del conocimiento, entrando en el terreno de la epistemología de la ciencia.

### La Entropía y la Irreversibilidad.

En el análisis anterior de los motores de calor se ha utilizado una definición de irreversibilidad un tanto insuficiente, pues simplemente se dijo que un proceso irreversible es aquel que no puede ocurrir en la dirección opuesta. Sin embargo, es posible concebir un proceso que no pueda ocurrir en la dirección opuesta, pero que pueda revertirse de alguna manera, es decir, mediante algún cambio en los alrededores que sirva de compensación. Una definición más completa sería: "Un proceso macroscópico es *termodinámicamente reversible* si, de alguna manera, el estado macroscópico original puede recobrase sin cambios correspondientes en sus alrededores" [Grandy, 1987].

Es una consecuencia directa de la Segunda Ley de la Termodinámica la conclusión de que todos los procesos naturales *macroscópicos* son irreversibles, puesto que para que un proceso sea reversible es necesario: 1) que se satisfagan completamente las condiciones de equilibrio termodinámico a lo largo de todo el proceso, es decir, que el proceso sea cuasi-estático [del Río *et al*, 1988] y, 2) que no se produzcan efectos disipativos de ningún tipo, es decir, que el trabajo obtenido sea el máximo posible. Si un proceso ocurre cuasi-estáticamente, el sistema pasa por una serie de estados de equilibrio termodinámico, que puede ser recorrida tanto en un sentido como en el opuesto. Evidentemente, esto es una idealización, puesto que los procesos físicos naturales son una sucesión en el tiempo de estados de desequilibrio. Por otra parte, si no hay efectos disipativos, todo el trabajo hecho por el sistema durante un proceso que ocurre en un sentido puede serle devuelto recorriendo el proceso inverso de manera que, al completar el ciclo, tanto el sistema como

el medio ambiente pueden regresar a sus condiciones iniciales, sin ocasionar ningún cambio en el resto del universo. Sin embargo, esto también es una idealización, ya que los procesos naturales siempre van acompañados de disipación o degradación de energía. En conclusión, puesto que en la práctica es imposible satisfacer rigurosamente ninguna de estas condiciones, es obvio que un proceso reversible macroscópico es sólo una abstracción muy útil para los cálculos teóricos pero fuera de la realidad.

Toda la discusión anterior y las definiciones que de ella han surgido tienen significado estrictamente dentro del rango de los procesos macroscópicos. Cuando se estudian sistemas microscópicos se encuentra que estos obedecen a leyes dinámicas invariantes ante reversiones temporales. Esto parece estar en contradicción con el asimétrico desarrollo en el tiempo de los sistemas macroscópicos de no-equilibrio. Si el comportamiento macroscópico se debe deducir de las ecuaciones simétricas en el tiempo surge una paradoja que para algunos sugiere la necesidad de complementar la teoría microscópica con cierto tipo de postulado adicional.

Para otros, la segunda ley de la termodinámica no puede ser una ley de la naturaleza rigurosamente correcta en general; sino que es correcta sólo 'en promedio', pero los fenómenos naturales que violan esta ley son tan escasos que para propósitos prácticos pueden considerarse inexistentes.

Este es uno de los problemas abiertos en la física: el hacer compatibles la reversibilidad mecánica microscópica y la irreversibilidad termodinámica macroscópica. Como veremos a continuación, esto se relaciona estrechamente con dos temas básicos: el desorden o caos molecular y la flecha del tiempo. A esta incompatibilidad entre las leyes mecánicas y termodinámicas se le llama comúnmente la '*paradoja de la irreversibilidad*', y fue establecida explícitamente por primera vez en 1876 por Josef Loschmidt como una objeción a los estudios de Boltzmann que sentaron las bases de la mecánica estadística; en el siguiente capítulo regresaremos a este tema.

### **La Entropía y el Caos Molecular.**

Es importante observar que el trabajo, tal como se utiliza en termodinámica, es un concepto macroscópico. En los sistemas termodinámicos debe haber cambios que puedan medirse mediante variables macroscópicas. Se puede considerar que la transferencia de trabajo a un sistema implica un cierto tipo de cambio ordenado de la energía, siempre que no haya disipación. Sin embargo, cuando se transmite trabajo a un sistema y éste se disipa en energía interna de las moléculas, se producirá un movimiento más desordenado de ellas. Cuando se consideran los movimientos azarosos de las moléculas

individuales, estos no producirán trabajo. Cualquier disipación de trabajo en energía interna de un sistema supondrá entonces un paso de un estado más ordenado a otro más desordenado. En general, en todos los procesos naturales se observa una tendencia a evolucionar a estados de mayor desorden, pues siempre hay disipación. El incremento de entropía del universo durante los procesos naturales puede considerarse como una expresión de tal evolución hacia el desorden. De esta manera, se puede decir que la entropía de un sistema es una medida del grado de desorden molecular que existe en dicho sistema.

Para formalizar estos conceptos, es preciso definir con precisión el concepto de desorden o caos molecular. Quien primeramente lo realizó fue Ludwig Boltzmann, en la segunda mitad del siglo XIX, y con su trabajo dio una interpretación estadística de la Segunda Ley al considerar a los sistemas físicos macroscópicos como formados microscópicamente por masas puntuales discretas de tamaño finito. Boltzmann encontró una expresión para la entropía de un gas formado por un gran número de moléculas:

$$S = k \ln w, \quad (1.23)$$

donde  $S$  es la entropía del sistema,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $w$  es la probabilidad de que el sistema exista en un cierto estado en relación con los demás estados posibles. Esta ecuación relaciona una cantidad termodinámica o macroscópica, la entropía, con una cantidad estadística o microscópica, la probabilidad. Y evidentemente esta puede ser una respuesta a la paradoja de la irreversibilidad a nivel molecular: los procesos mecánicos son irreversibles si el número de partículas del sistema es suficientemente grande. En el siguiente capítulo retomaremos este tema.

### **La Entropía y la Flecha del Tiempo.**

La entropía parece ser una cantidad física que indica, indirectamente, el sentido del tiempo en que suceden los procesos naturales: un proceso ocurre siempre en un sentido tal que produzca un aumento de la entropía del universo. De acuerdo al postulado de energía máxima de Gibbs, mencionado anteriormente, para encontrar el estado de equilibrio de un sistema aislado, basta con expresar la entropía en función de ciertas variables -ecuación (1.13)- y aplicar las reglas del cálculo diferencial para maximizar la función. Cuando el sistema no está aislado hay otros cambios de entropía que deben considerarse. Sin embargo existe la función de Gibbs, que sólo hace referencia al sistema, cuyo comportamiento determina el equilibrio bajo estas condiciones.

A diferencia de la mecánica, ya sea clásica, cuántica o relativista, la segunda ley de la termodinámica nos permite explicar el sentido de dirección que percibimos del tiempo, es decir, nos indica hacia adonde apunta la 'flecha del tiempo'. El nexo entre la Segunda Ley y nuestro sentido del tiempo tiene que ver, entre otras cosas, con el hecho de que en todos procesos físicos la energía se degrada al transformarse en calor. Esta pérdida irreversible nos permite ver que la cantidad física llamada entropía está íntimamente ligada al tiempo: el incremento de entropía nos señala el sentido del tiempo.

Sin embargo no todos los especialistas están de acuerdo con esta relación entre la entropía y la flecha del tiempo. Es posible argumentar que la desigualdad de la Segunda Ley, relación (1.12), que expresa el cambio en la entropía de un sistema, se refiere únicamente a cambios entre dos específicos estados de equilibrio, calculables sólo a lo largo de trayectorias reversibles, es decir, siguiendo una secuencia de estados de equilibrio. Y por consiguiente, no hay ninguna flecha del tiempo oculta detrás de esta desigualdad [García-Colín, 1992].

### La Entropía y la "Degradación de la Energía".

Como pudimos ver en la primera sección de este trabajo, el concepto de entropía surge de la búsqueda de una respuesta teórica al problema de la eficiencia máxima de los motores. Una consecuencia de la ecuación (1.3) sobre la eficiencia de un motor reversible operando entre dos focos de temperatura  $T$  y  $T_0$  respectivamente,

$$e_r(T_0, T) = 1 - \frac{T_0}{T}, \quad (1.24)$$

siendo  $T_0$  el foco de menor temperatura disponible, es que el trabajo máximo  $W_{máx}$  que puede obtenerse de operar este motor es:

$$W_{máx} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right). \quad (1.25)$$

donde  $Q$  es la cantidad de calor extraída del foco a temperatura  $T$ . Entonces, de las  $Q$  unidades de calor extraídas, sólo una fracción es utilizable en forma de trabajo. En general, es posible demostrar que: "Siempre que ocurre un proceso irreversible, el efecto sobre el universo es igual al que se produciría si se convirtiese cierta cantidad de energía, de una forma en la cual es completamente utilizable para la obtención de trabajo, en otra que

es totalmente inadecuada para convertirse en trabajo. Esta cantidad de energía,  $E_d$ , es  $T_0$  veces el cambio de entropía del universo ocasionado por el proceso irreversible" [Zemansky, 1979, p.239]. Es decir:

$$E_d = T_0(S_{final} - S_{inicial}) = T_0\Delta S. \quad (1.26)$$

Por lo tanto, la energía que se ha vuelto inadecuada para producir trabajo durante un proceso irreversible es  $T_0$  veces el cambio de entropía del universo producida por el proceso. Puesto que durante un proceso reversible la entropía del universo permanece constante, se deduce que en dicho caso se obtendrá la cantidad máxima de trabajo, ya que ninguna cantidad de energía se habrá disipado o 'degradado'. Una segunda consecuencia de la anterior ecuación es que si la temperatura de uno de los focos pudiera ser cero,  $T_0 = 0$ , tampoco habría degradación de energía, y se obtendría trabajo máximo. En la naturaleza, todos los procesos son irreversibles y no es posible alcanzar el cero absoluto, por lo que la cantidad de energía no utilizable para producir trabajo en el universo aumenta constantemente, a esta conclusión se le ha llamado '*principio de la degradación de la energía*'.

### La Entropía y las Restricciones de un sistema.

La definición de un sistema termodinámico se encuentra estrechamente asociada al concepto de restricción (o ligadura), pues es el tipo y la cantidad de las restricciones impuestas lo que caracteriza al sistema y determina la misma cantidad de grados de libertad o variables independientes que lo describen completamente [García-Colín, 1986]. Un sistema termodinámico es una porción del universo físico que el observador aísla para su estudio mediante un mecanismo o *frontera*. Esta frontera puede ser una pared física que separe al sistema de sus alrededores, o, una superficie abstracta expresada por una condición matemática. Pero, en cualquier caso, el sistema termodinámico y sus fronteras, están determinados solamente por el observador, esto es, en cuanto éste elige la región del universo que desee estudiar, el sistema queda determinado. El lenguaje más adecuado para expresar las condiciones físicas de un sistema y describir los cambios que éste sufre durante un proceso dado, tiene que ver con aquellas propiedades macroscópicas susceptibles de medirse experimentalmente. Estas propiedades reciben el nombre de coordenadas o variables termodinámicas, y de la elección de las mismas dependerá la buena o mala descripción del proceso en cuestión, el cual queda completamente caracterizado en función de estas variables, como ya se ha mostrado en la ecuación (1.13).

Es posible caracterizar las restricciones impuestas a un sistema mediante una función de estado llamada el '*índice de restricción*',  $C$ , la cual resulta ser igual al negativo de la entropía, es decir,

$$S = -C \quad (1.27)$$

[García-Colín, 1986]. La entropía resulta ser entonces una medida del grado de 'desorganización' de un sistema termodinámico. La remoción de una restricción en un sistema aislado induce un proceso irreversible cuyo resultado es un aumento en su entropía. Este razonamiento sólo considera variables macroscópicas y no debe confundirse la desorganización que aquí se ha mencionado con el desorden molecular microscópico.

### La Entropía y el problema de la Objetividad.

Jaynes ha señalado [Jaynes, 1965] que la entropía es una propiedad de un sistema termodinámico específico, el cual, dependiendo de la elección de las variables macroscópicas, es sólo uno de los muchos posibles para un mismo sistema físico. Cualquier demostración de la Segunda Ley debe considerar a la entropía medida experimentalmente, y ésta depende del conjunto de parámetros que definen el estado termodinámico.

Jaynes ilustra lo anterior con un ejemplo: para una serie de experimentos sobre un sistema físico dado, como puede serlo un cristal de sal, la entropía puede considerarse como una función de la temperatura y el volumen  $S(T, V)$ ; para otro conjunto de experimentos sobre el mismo sistema, la entropía puede ser una función de la temperatura, la componente  $e_{xy}$  del tensor de esfuerzos, y la componente  $P_z$  de la polarización eléctrica,  $S(T, e_{xy}, P_z)$ ; es claro que no tiene sentido preguntarse por cuál es la entropía del sistema físico a menos de que previamente se haya especificado el conjunto de parámetros que definen su estado termodinámico, por lo tanto, sólo tiene sentido hablar de la entropía de un sistema termodinámico, y no de la entropía de un sistema físico al cual corresponden muchos diferentes sistemas termodinámicos. En consecuencia, según Jaynes, la entropía  $S$  tiene un carácter *antropomórfico*, pues es una función específica de aquellas variables macroscópicas que pueden controlarse en un experimento, o que se han elegido para describir las observaciones sobre algún proceso natural sin control: "No es el proceso físico el que es irreversible", dice Jaynes [1965], "sino más bien, nuestra capacidad de seguirlo".

Esta concepción 'antropomórfica' de la entropía ha suscitado grandes controversias, pues se incorpora al debate sobre la *objetividad* o *subjetividad* de

los conceptos científicos. Sugiere, en efecto, que el continuo incremento de entropía percibido en todos los procesos naturales es sólo una apreciación subjetiva del observador debida a sus propias aproximaciones, pero no existe dentro del mundo microscópico 'real'. En relación al tiempo, una consecuencia es que éste sólo tiene sentido de dirección por encima de un límite subjetivo, a nivel macroscópico. Las aproximaciones que el experimentador hace al seguir el comportamiento de un sistema termodinámico, son debidas al hecho de que no puede seguir los movimientos individuales de todos los millones de moléculas que componen al sistema, y con ello percatarse de la verdadera reversibilidad de los procesos en el nivel microscópico. En el siguiente capítulo se expondrá el tratamiento microscópico de este problema.

## 1.5 Comentario.

En este capítulo hemos dado un panorama de algunos aspectos del significado de la segunda ley de la termodinámica y del concepto de entropía.

Como hemos podido apreciar, el contenido de la Segunda Ley nos permite ligar nociones tan aparentemente ajenas entre sí como el tiempo o el desorden. Es una de las leyes más firmemente establecidas en la física actual y el prestigio del postulado de incremento de la entropía es tal, que cualquier nueva teoría que no satisfaga este requerimiento es vista inmediatamente con recelo. Continuamente se le buscan y encuentran nuevas aplicaciones en otras áreas del conocimiento si bien, como se ha mencionado ya, su extrapolación resulta riesgosa. La dificultad principal radica en que los sistemas típicos más comunes a nuestra experiencia como, por ejemplo, los de la ingeniería o la biología son todos sistemas abiertos, mientras que el concepto de entropía nace en la termodinámica clásica donde se define sólo para estados de equilibrio en sistemas aislados. Aun dentro del ámbito estrictamente termodinámico, es un asunto a discusión la manera como la Segunda Ley opera para procesos lejanos del equilibrio y para sistemas abiertos.

Por otra parte y para concluir este capítulo, podemos afirmar que cada uno de los problemas esbozados aquí y muchos otros relacionados con este tema constituyen un amplio e interesante objeto de investigación en el campo de la filosofía de la ciencia. Volveremos a estos temas más adelante.

## Capítulo 2

# LA ENTROPÍA EN LA FORMULACIÓN ESTADÍSTICA.

### 2.1 Introducción.

La termodinámica es una teoría fenomenológica que describe el comportamiento de los sistemas macroscópicos, es decir, trata exclusivamente con las propiedades macroscópicas de los sistemas físicos. Las propiedades macroscópicas tienen sentido porque son susceptibles de ser observadas y medidas, pero pierden significancia cuando se trata de relacionarlas con las partículas individuales que componen el sistema. A fines del siglo pasado se hace evidente la necesidad de una nueva disciplina mediante la cual las leyes fenomenológicas de la termodinámica pudieran deducirse de postulados considerados entonces más fundamentales como los de la mecánica. Surge así la Mecánica Estadística.

La *mecánica estadística* es una teoría cuantitativa para los sistemas compuestos por muchas partículas. Combina los conceptos de la estadística con las leyes conocidas de la mecánica aplicables a las partículas que constituyen el sistema macroscópico. El razonamiento que conduce a esta teoría hace uso únicamente de las ideas básicas de la mecánica y del cálculo de probabilidades. El análisis de un sistema macroscópico, considerando las partículas que lo forman, requiere de los siguientes elementos: la especificación del estado de un sistema, la definición de un conjunto estadístico, la introducción de postulados estadísticos y el cálculo de probabilidades [Reif, 1975].

Los griegos, desde Demócrito hasta Epicuro, ya habían avisado a la materia como compuesta de muchas partículas indivisibles, sin embargo, se requirieron cerca de dos mil años para que esta concepción fuera aceptada totalmente. Pero su confirmación completa se obtuvo realmente hasta los

inicios del presente siglo. La construcción de una teoría microscópica de la materia fue posible hasta que la visión atomística de la materia se volvió una alternativa aceptable. Y esto ocurrió durante la primera mitad del siglo diecinueve, cuando la teoría del calórico se rechazó. El desarrollo de la teoría cinética empezó propiamente con Waterston en 1843, y continuó a través de los trabajos de Helmholtz, Clausius, y Maxwell. Los dos últimos introdujeron y desarrollaron el uso de la probabilidad en la teoría (aunque mucho antes Laplace había mostrado cuán útil era la aplicación de estos conceptos al estudio de los problemas físicos). La teoría moderna comienza en 1866 con la publicación del primer artículo de Boltzmann, y prosiguió en posteriores trabajos del propio Boltzmann, de Gibbs, y de otros. Básicamente, se pueden distinguir dos métodos para aproximarse a este problema: el método de Boltzmann, y el método de Gibbs. Estos dependen del tipo de sistemas a los que se aplican los razonamientos mecánico-estadísticos. A continuación se expondrá a grandes rasgos el desarrollo de las ideas en el método de Boltzmann, y sus importantes resultados. Posteriormente delinearemos el método de Gibbs y, por último, haremos algunos comentarios sobre las ventajas y limitaciones de cada una de estas aproximaciones.

## 2.2 La Entropía de Boltzmann.

En el método de Boltzmann el análisis estadístico se aplica sobre las partículas atómicas mismas. Esto ya lo había hecho Maxwell con anterioridad, pero limitado a examinar la distribución de las partículas con respecto únicamente a sus velocidades. Boltzmann generalizó el procedimiento de Maxwell hasta poner la distribución de las partículas en función también de las coordenadas de posición.

La ilustración más simple del método de Boltzmann es considerar un gas compuesto de  $N$  moléculas monoatómicas de tamaño despreciable, cada una con  $s$  grados de libertad y describir este sistema en un *espacio fase* de  $2s$  dimensiones que llamaremos el *espacio*  $\mu$ . Si  $s = 3$  para cada molécula, entonces un punto en este espacio estará descrito completamente por el conjunto de coordenadas  $(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = (\mathbf{r}, \mathbf{v})$ , y representará el estado, o fase, de una molécula; a dicho punto se le llamará el *punto fase* o punto imagen<sup>1</sup>. Este espacio se refiere entonces a las coordenadas de una de las  $N$  partículas del sistema. El estado mecánico del sistema se conocerá completamente si se especifican los vectores  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{v}$  para cada molécula. Boltzmann

---

<sup>1</sup>Alternativamente es posible emplear coordenadas de momentos en vez de velocidades.

dividió el espacio  $\mu$  en varios elementos, y definió luego una función de distribución  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , la cual da el número de partículas en los elementos del espacio fase de  $2s$  dimensiones al tiempo  $t$ . Si  $R$  es el conjunto de puntos fase contenidos en uno de estos elementos, el número de partículas en  $R$  al tiempo  $t$  es

$$n_R = \int_R f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}. \quad (2.1)$$

Por conveniencia de notación, Boltzmann escribió  $d\mathbf{r}d\mathbf{v} = d\mathbf{w}$ , para así facilitar la transición a coordenadas generalizadas. La integral de  $f d\mathbf{w}$  sobre todo el espacio  $\mu$  da el número total de partículas  $N$  en el sistema, así que si se normaliza  $f$  por este número es posible escribir

$$\int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{w} = 1 \quad (2.2)$$

(cuando los límites se omiten la integral se toma sobre todo el espacio).

La cantidad  $f d\mathbf{w}$  se interpreta como la probabilidad de encontrar a una partícula en el elemento de espacio  $\mu$ . Esto es, las probabilidades se identifican con las frecuencias  $n_R/N$ . Para Boltzmann, el hecho de que  $f$  sea independiente del tiempo es una manifestación de equilibrio térmico, y bajo estas circunstancias el valor promedio de una función  $G(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  se define como

$$\bar{G} \equiv \int G(\mathbf{r}, \mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{w}. \quad (2.3)$$

Aunque las colisiones entre las partículas siguen siendo las responsables de establecer y mantener el equilibrio, se supone que el efecto de estas colisiones sobre las propiedades macroscópicas de los gases es nulo. Por medio de ciertas suposiciones sobre las propiedades de  $f$ , Boltzmann dedujo una expresión general para la forma en equilibrio de esta función. Además de las condiciones de isotropía y homogeneidad, que mantienen a  $f$  independiente de  $\mathbf{r}$ , supuso una condición no dinámica sino enteramente probabilística que ya había sugerido Clausius, la llamada 'hipótesis de caos molecular'. Ésta es una hipótesis sobre el número de colisiones en la que las posiciones y las velocidades de las moléculas no están correlacionadas [García-Colín, 1990a], es decir, si se supone a dos moléculas en el elemento  $d\mathbf{r}$ , la primera con una velocidad  $\mathbf{v}_1 \in (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v})$  y la segunda con una velocidad  $\mathbf{v}_2 \in (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v})$ , la probabilidad de que ambas partículas se encuentren en el elemento de espacio  $d\mathbf{r}$ ,  $f_{12} = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$ , es aproximadamente igual al producto de las dos probabilidades independientes  $f_1 = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1$  y  $f_2 = f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2$ . La hipótesis de caos molecular es entonces:  $f_{12} \simeq f_1 f_2$ . Esta hipótesis es muy fuerte ya que presupone la

independencia estocástica de dos eventos. Considerando pues interacciones que conservan la energía y el momento, en colisiones binarias en equilibrio, es posible obtener la llamada *distribución de Maxwell* de velocidades,

$$f_0(\mathbf{v}) = \frac{1}{V} \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\beta m v^2}{2} \right), \quad (2.4)$$

en la forma que había establecido Maxwell en 1860. Aquí  $V$  es el volumen del sistema,  $m$  es la masa de la partícula,  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $k$  es llamada la constante de Boltzmann, y  $T$  es la temperatura absoluta. Esta función de distribución describe a un gas en equilibrio térmico.

En 1872 Boltzmann, mediante las ecuaciones básicas de conservación y la suposición de colisiones binarias, dedujo la llamada *ecuación de Boltzmann*. La meta de Boltzmann era descubrir un mecanismo molecular que garantizara la validez de la distribución de velocidades de Maxwell para tiempos largos [Prigogine, 1980]. Como punto de partida decidió considerar sistemas formados por muchas partículas y estudiar su evolución. Descompuso para esto la variación en el tiempo de la distribución de velocidades en dos términos, uno debido al movimiento de la partícula -el 'término de flujo'- y el otro debido a las colisiones binarias -el 'término de colisión'-:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{flujo}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisión}} \quad (2.5)$$

Para explicitar el término de flujo se introducen las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{y} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (2.6)$$

(en general, con  $i = 1, 2, \dots, s$ ), donde  $q_i, p_i$  son las coordenadas generalizadas, y  $H$  el Hamiltoniano del sistema [Prigogine, 1980]; y se hace uso de la ecuación de continuidad que en hidrodinámica expresa la conservación de la masa de un fluido en movimiento [Yourgrau *et al.*, 1982]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div } f\mathbf{v} = 0, \quad (2.7)$$

y que aquí representa el movimiento en el espacio fase del 'fluido' compuesto de puntos fase. La  $f$  en (2.7) es la densidad fase y  $\mathbf{v}$  es la velocidad de los puntos fase, es decir, el vector  $\mathbf{v}$  tiene componentes  $dq_i/dt, dp_i/dt$ , las cuales son funciones de  $t$ . La  $\text{div } f\mathbf{v}$  se define análogamente al caso tridimensional

como

$$\begin{aligned} \operatorname{div} f \mathbf{v} &= \sum_i^s \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( f \cdot \frac{dq_i}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( f \cdot \frac{dp_i}{dt} \right) \right] = \\ &= \sum_i^s \left[ \left( \frac{dq_i}{dt} \right) \frac{\partial f}{\partial q_i} + \left( \frac{dp_i}{dt} \right) \frac{\partial f}{\partial p_i} \right] + f \sum_i^s \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{dq_i}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \frac{dp_i}{dt} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

El segundo término en (2.8) es  $f \operatorname{div} \mathbf{v}$ . Sustituyendo las ecuaciones de Hamilton (2.6), tenemos:

$$\sum_i^s \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{dq_i}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \frac{dp_i}{dt} \right) \right] = \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (2.9)$$

relación que asegura que el volumen en el espacio fase se preserve en el tiempo, es decir, el movimiento de los puntos representativos en el espacio fase es incompresible [García-Colín, 1990a]. Entonces sólo sobrevive el primer término de (2.8), y (2.7) se reduce a:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_i^s \left[ \left( \frac{dq_i}{dt} \right) \frac{\partial f}{\partial q_i} + \left( \frac{dp_i}{dt} \right) \frac{\partial f}{\partial p_i} \right]. \quad (2.10)$$

Esta ecuación es conocida como el *teorema de Liouville* en ausencia de fuerzas externas [Huang, 1987], y da el cambio en la densidad fase en un punto del espacio fase. Utilizando (2.10) para el término de flujo y sustituyendo las ecuaciones de Hamilton y el Hamiltoniano para partícula libre,  $H = p^2/2m$ , se llega a:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{flujo}} = - \sum_i^s \left[ \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial q_i} \right] = - \left( \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f, \quad (2.11)$$

en donde  $v_i = p_i/m$  es la velocidad; y por consiguiente se tiene:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisión}}, \quad (2.12)$$

Para evaluar el término de colisión que caracteriza los efectos de las colisiones sobre  $\rho$ , Boltzmann descompuso el cambio en el tiempo debido a la colisión en dos términos:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisión}} d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt = \left\{ \left( \frac{df}{dt} \right)^{(+)} - \left( \frac{df}{dt} \right)^{(-)} \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt. \quad (2.13)$$

El término de 'ganancia',  $\left(\frac{df}{dt}\right)^{(+)}$ , representa las colisiones que ocurren en  $dr$  entre moléculas que no tienen originalmente velocidades entre  $v$  y  $v+dv$  pero que debido a las colisiones caen dentro de este intervalo. El término de 'pérdida',  $\left(\frac{df}{dt}\right)^{-}$ , representa las colisiones en  $dr$  entre moléculas que tienen velocidades entre  $v$  y  $v+dv$  y otras moléculas, de manera que las primeras son expulsadas de dicho intervalo. Tenemos entonces el esquema:

$$\begin{aligned} \text{ganancia: } & v', v'_1 \rightarrow v, v_1 \\ \text{pérdida: } & v, v_1 \rightarrow v', v'_1 . \end{aligned}$$

En el caso de la pérdida se deben considerar las moléculas en  $dr$  que tienen velocidades entre  $v$  y  $v + dv$  que chocan con moléculas con otras velocidades  $v_1$  también contenidas en  $dr$ . Se define la *sección transversal*  $\sigma$  para la colisión binaria como el número total de moléculas que chocan por unidad de tiempo (y unidad de flujo incidente con una molécula  $v_1$ ) y que salen de la colisión con velocidades entre  $v'$  y  $v'+dv'$ , y  $v'_1$  y  $v'_1 + dv'_1$ , ésta es:

$$\sigma(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) dv' dv'_1. \quad (2.14)$$

En el caso de la ganancia deben considerarse las colisiones inversas, es decir todas las moléculas que tienen velocidades iniciales arbitrarias  $v'$  y  $v'_1$  tales que después de la colisión, una molécula esté en el intervalo entre  $v$  y  $v+dv$  y la otra en algún intervalo  $dv_1$ .

La frecuencia de estas colisiones es proporcional al número de moléculas que tienen velocidades  $v', v'_1$  (o  $v, v_1$ ); esto es,  $f(v')f(v'_1)$  (o  $f(v)f(v_1)$ ). Después de algunos cálculos se llega a:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{colisión}} = \int_{v_1} \int_{\Omega} \{f' f'_1 - f f_1\} \sigma d\Omega dv_1, \quad (2.15)$$

donde  $d\Omega$  es el ángulo sólido que determina una dirección dada. Sustituyendo (2.15) en (2.12) se llega a una ecuación integro-diferencial no lineal llamada la 'ecuación de Boltzmann' (en ausencia de fuerzas externas):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f = \int_{v_1} \int_{\Omega} \{f' f'_1 - f f_1\} \sigma d\Omega dv_1. \quad (2.16)$$

Boltzmann demostró entonces la validez de esta ecuación para sistemas de baja densidad, en los que la hipótesis de caos molecular puede ser plausible.

Regresando a la cuestión de la cercanía al equilibrio, Boltzmann definió la función

$$H_B \equiv \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{w}, \quad (2.17)$$

y pudo demostrar que, como un resultado de la desigualdad

$$\log \frac{a}{b} \cdot (a - b) \geq 0, \quad (2.18)$$

si  $f$  es una solución de la ecuación de Boltzmann, entonces

$$\frac{dH_B}{dt} = - \int \int \sigma \log \frac{f' f'_1}{f f_1} [f' f'_1 - f f_1] d\Omega d\mathbf{v}_1 \leq 0. \quad (2.19)$$

La relación

$$\frac{dH_B}{dt} \leq 0, \quad (2.20)$$

es el llamado *teorema H de Boltzmann* [García-Colín, 1990a]. Implica que para un estado arbitrario de no equilibrio,  $H_B$  decrecerá hasta llegar a un estado estacionario, en el equilibrio, cuando  $dH_B/dt = 0$ . Además, en dicho estado de equilibrio,  $f$  será la distribución de Maxwell-Boltzmann  $f_0$  [Huang, 1987]. En el caso de fuerzas externas  $f_0$  está dada por

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \frac{mv^2}{2} + V(\mathbf{r}) \right) \right], \quad (2.21)$$

donde  $T$  y  $n$  son la temperatura y la densidad de partículas en el equilibrio, respectivamente, y  $V(\mathbf{r})$  es una función de energía potencial tal que  $\mathbf{F} = -\partial V/\partial \mathbf{r}$ , siendo  $\mathbf{F}$  una fuerza externa. En este caso más general, la función de distribución depende de  $\mathbf{r}$  además de  $\mathbf{v}$ , y hay fuerzas externas presentes derivables de una energía potencial  $V$ . Y la ecuación de Boltzmann correspondiente es:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) f + (\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}) f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisión}} \quad (2.22)$$

De esta manera, Boltzmann dio una explicación de la proximidad y el acceso al equilibrio que constituyó un enorme avance físico y filosófico. El teorema  $H$ , relación (2.20), se interpreta como la pérdida de la reversibilidad intrínseca de las ecuaciones de movimiento microscópicas durante la obtención de la ecuación de Boltzmann, debida a la hipótesis de caos molecular. Mientras las ecuaciones de movimiento son invariantes frente a inversiones

temporales ( $t \rightarrow -t$ ), la ecuación de Boltzmann no es invariante ante tal transformación, es decir, es una *ecuación irreversible*.

El teorema  $H$  introdujo una asimetría temporal necesaria para explicar la irreversibilidad de los procesos macroscópicos a partir de argumentos microscópicos; y constituyó una respuesta a la incompatibilidad entre la reversibilidad de las leyes de la mecánica y la irreversibilidad que muestra la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, en su tiempo, Boltzmann recibió duras críticas por parte de los opositores a la teoría atómica de la materia, que contaban con portavoces de renombre como Ernst Mach y Wilhelm Ostwald, quienes sostenían que afirmaciones sobre una presunta teoría atómica carecían de sentido debido a la imposibilidad de verificar directamente la existencia de átomos y moléculas. Josef Loschmidt, uno de estos críticos (y al igual que Boltzmann un exalumno de Joseph Stefan) señaló en 1876 al plantear la llamada 'paradoja de la irreversibilidad': "para cada movimiento que provoca un decremento de  $H_B$  debe necesariamente haber otro que le provoque un incremento" [Coveney, 1992]. Según Loschmidt, puesto que las leyes de la mecánica son simétricas con respecto a inversiones temporales, a cada proceso debe corresponder un proceso inverso en el tiempo. Dicho en otra forma, argumentaba que no se puede construir una flecha del tiempo unidireccional en ecuaciones que omiten cualquier dirección.

Las críticas llevaron a Boltzmann a reexaminar los fundamentos del teorema  $H$  con más detalle [Grandy, 1987]. En su libro de 1896, y antes del establecimiento de la mecánica cuántica, reconocía explícitamente el carácter probabilístico de  $H_B(t)$ , mediante la división del espacio  $\mu$  en un gran número de pequeñas celdas y la distribución de las partículas en ellas. Luego suponía que la probabilidad de encontrar a una partícula en una de estas celdas era proporcional al tamaño de la misma [Callen, 1981]. Asignaba a cada celda la misma probabilidad  $P(N)$ , y la calculaba para los diferentes estados macroscópicos del sistema. La situación más probable la obtenía maximizando  $P$ . Es un procedimiento equivalente a maximizar el logaritmo de  $P$ , y Boltzmann encontró que

$$\log P_{\max}(N) = -H_B + \text{constante.} \quad (2.23)$$

Así, la respuesta de Boltzmann a la objeción de Loschmidt fue que el teorema  $H$  es verdadero en promedio: la tendencia de  $H_B$  a decrecer corresponde a una tendencia a un incremento de la probabilidad de que se obtenga la 'distribución más probable'. Con esto, demostró que el estado de equilibrio no sólo es el más probable, sino el único más probable.

En un artículo de 1866, Boltzmann había ya intentado obtener una ex-

plicación mecánica para la segunda ley de la termodinámica, y su siguiente paso fue identificar a la entropía por partícula del gas con  $H_B$ :

$$S = -kH_B. \quad (2.24)$$

Puesto que  $H_B$  nunca aumenta, consideró a esta última como una expresión de la Segunda Ley.

Una comparación con la ecuación (2.23) da la expresión

$$S = \log P_{máx}, \quad (2.25)$$

hasta una constante irrelevante. De esta manera, aunque originalmente planteado por Boltzmann como una herramienta, el logaritmo mismo resulta tener un gran significado físico.

Como una nota aparte, diremos que fue Planck en 1906 quien primero escribió esta expresión matemática de la forma

$$S = \log W, \quad (2.26)$$

donde  $W$  es la probabilidad de que el sistema se encuentre en un cierto estado, en relación con todos los demás estados posibles. En términos actuales,  $W$  es el número de estados cuánticos accesibles para un sistema aislado con una energía  $E$ .

En este punto es pertinente hacer algunos comentarios. El decremento de  $H_B(t)$  con el tiempo implica que el sistema tiende a moverse en el espacio fase de las regiones de menor volumen a las regiones de mayor volumen más probables [Grandy, 1987]. Parece claro que Boltzmann interpretaba  $P_{máx}$  como una medida del volumen en el espacio fase. Debido a las relaciones (2.25) y (2.26), Boltzmann concluyó que la entropía misma debería ser de naturaleza probabilística, de acuerdo con las anteriores concepciones de Maxwell (1867,1870). Además, Boltzmann observó que el  $\log P$  estaba definido independientemente de que el sistema estuviera en equilibrio o no, y que la expresión (2.25) podía servir como una mucho mejor definición de entropía que las existentes hasta ese momento.

En 1896 Ernst Zermelo, ayudante de Planck y amigo de Loschmidt criticó severamente a Boltzmann con base en el 'teorema de la recurrencia' de Poincaré de 1890. El teorema de la recurrencia asevera que cualquier sistema aislado (aun el propio universo), al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente largo, regresará a su estado original; en realidad en un tiempo ilimitado lo hará una infinidad de veces. Armado con este teorema, Zermelo planteó la llamada 'paradoja de la recurrencia': puesto que cualquier

configuración de partículas recurren dentro de límites arbitrariamente especificados, y a veces de manera infinita, la irreversibilidad no puede tener lugar en los fenómenos físicos. La respuesta de Boltzmann consistió simplemente en calcular el 'tiempo de recurrencia' de Poincaré para la enorme cantidad de moléculas de un gas, y resultó ser tan grande -de aproximadamente la edad del universo- que no era relevante para los sistemas físicos [Coveney, 1992]. Sin embargo la recurrencia cíclica infinita ha contribuido a tambalearse la noción esencial de la flecha del tiempo unidireccional, y apoya la concepción subjetiva de la irreversibilidad del tiempo que ya hemos mencionado.

De este modo, a finales del siglo XIX Boltzmann había sentado las bases fundamentales de la teoría cinética actual. La ecuación de Boltzmann se derivó originalmente, de manera rigurosa, sólo para densidades extremadamente bajas para las que la interacción entre las moléculas es prácticamente nula. Sin embargo, alternativamente se ha logrado deducirla para densidades mayores, mediante aproximaciones como las del método de la jerarquía BBGKY. En este método, se definen funciones de correlación  $f_n$ , que dan la probabilidad de encontrar  $n$  partículas, dadas sus posiciones y momentos, en los sistemas que forman un ensamble. Luego se escriben las ecuaciones de movimiento para las  $f_n$ , a este sistema de ecuaciones se le llama la jerarquía BBGKY. La cadena de ecuaciones puede truncarse para obtener la ecuación de Boltzmann [Huang, 1987]. No obstante, ha sido difícil la comprobación experimental para estos casos [Grandy, 1987; Prigogine, 1980].

Boltzmann pensaba que las situaciones físicas para las que la ecuación de Boltzmann era válida eran mucho más frecuentes de lo que en realidad son. Experimentos recientes por computadora muestran que la ecuación no siempre es aplicable, al menos sobre períodos limitados [Prigogine, 1980]. Las objeciones de Loschmidt y Zermelo pueden valer para ciertos estados iniciales en los que no es aplicable la hipótesis de caos molecular. Jaynes en 1971 demostró que el teorema  $H$ , y, por lo tanto, la ecuación de Boltzmann en que se basa, no pueden ser válidos generalmente ni aun para gases diluidos [Jaynes, 1971; Prigogine, 1980]. No obstante, el teorema  $H$  se considera comúnmente como una expresión general de la Segunda Ley, si bien parece que es correcto sólo en promedio -esto no constituiría necesariamente una incompatibilidad dado que la misma Segunda Ley podría ser correcta sólo 'en promedio'-.

Pese a todo, la ecuación de Boltzmann se aplica actualmente en la descripción de procesos de transporte irreversibles, tales como la difusión, la viscosidad y la conductividad térmica en mezclas diluidas de fluidos, para las que las aproximaciones hechas por Boltzmann son válidas y gracias, en

buena medida, a métodos desarrollados por Chapman y Enskog para resolver la ecuación [Prigogine, 1980]. También ha habido recientemente intentos de obtener versiones mejoradas del teorema  $H$  como se verá en la siguiente sección. Uno de los planteamientos que ha tenido éxito es la llamada aproximación de 'grano grueso'.

El *granulamiento grueso* es una técnica utilizada para describir procesos que ocurren a escala microscópica. Implica el calcular los movimientos medios de las moléculas en compartimientos arbitrariamente definidos de un sistema, como por ejemplo, un gas. Mediante este planteamiento es posible recuperar el teorema  $H$ , el equivalente de la entropía creciente, y una irreversibilidad asociada a la evolución temporal del sistema. Se ligan así las ecuaciones microscópicas reversibles con las termodinámicas irreversibles.

No existe, sin embargo, nada que indique las dimensiones que debe tener el grano. El método del granulamiento grueso ha sido cuestionado porque, se dice, las entropías calculadas con esta técnica dependen de la escala de tamaño que se escoja [Grandy, 1987]. Según Prigogine, a final de cuentas, es tan difícil dar una descripción precisa para el grano grueso como resolver el problema del significado microscópico de la misma irreversibilidad; no obstante, es una técnica comúnmente usada por los físicos [Prigogine, 1980].

## 2.3 La Entropía de Gibbs.

Como una respuesta alternativa a la de Boltzmann para conectar la dinámica y la termodinámica J. Willard Gibbs propuso una teoría de los fenómenos microscópicos con un enfoque distinto, la cual desarrolló en varios trabajos desde 1876 hasta culminarla en su libro de 1902 "Principios elementales de Mecánica Estadística" [Prigogine, 1980]. El método de Gibbs constituye el otro pilar de la moderna mecánica estadística.

Para hacer la descripción estadística Gibbs introdujo en 1902 el concepto de *ensamble* o *conjunto representativo* (por la misma época y de manera independiente Einstein tuvo la misma idea). En vez de considerar un solo sistema dinámico y seguir el movimiento de una partícula individual, como lo hacía Boltzmann, Gibbs aplicó el análisis estadístico a un conjunto de copias mentales o 'virtuales' del sistema original [Yourgrau *et al*, 1982]. Estos sistemas virtuales no son completamente idénticos; el ensamble consiste en una colección de sistemas todos correspondientes a un mismo Hamiltoniano. En relación a las configuraciones y velocidades de sus moléculas, los sistemas virtuales pueden diferir entre sí y del sistema original. La elección de esta colección depende de las condiciones impuestas sobre el sistema (por ejemplo

que esté aislado o no) [Prigogine, 1980; Grandy, 1987] y de la información que tengamos sobre las condiciones iniciales. Si se conocen con precisión las condiciones iniciales, el ensamble estará concentrado en una estrecha región del espacio fase; si no están bien definidas, el ensamble estará distribuido en una amplia región de dicho espacio.

Tanto para Gibbs como para Einstein la noción de ensamble era solamente una herramienta para calcular valores promedio cuando no se conocen con precisión las condiciones iniciales de un sistema. Pero la idea del ensamble ha dado muchos más frutos que los originalmente concebidos por Gibbs y Einstein [Yourgrau *et al*, 1982]. Una de las ventajas de la utilización de esta técnica consiste en que dado que el ensamble es 'imaginario' se puede escoger el número de sistemas tan grande como se requiera. Otra ventaja consiste en que los sistemas son objetos macroscópicos y por tanto no surgen dudas acerca de las propiedades de sus componentes individuales como sí ocurre en el caso, por ejemplo, de las moléculas de un gas.

Puesto que ahora el análisis estadístico se concentra en los sistemas mismos, un punto imagen en el espacio fase, que aquí se llamará el *espacio*  $\Gamma$ , representará el estado de un sistema en vez del de una de sus moléculas. Como la fase de un sistema de  $N$  partículas se define por sus posiciones y momentos el *espacio*  $\Gamma$  tendrá  $2sN$  dimensiones correspondientes a sus  $sN$  coordenadas generalizadas  $q_1, q_2, \dots, q_{sN}$ , y sus  $sN$  momentos generalizados  $p_1, p_2, \dots, p_{sN}$ , cuyos valores determinan el estado del sistema. La posición de un punto imagen en el espacio  $\Gamma$  representa el estado de un sistema mecánico. Para describir la evolución temporal de dicho sistema habrá que seguir la *trayectoria* en el tiempo de su punto representativo.

Cuando el ensamble contiene un número muy grande de sistemas, es conveniente introducir una función fase análoga a la función de distribución de Boltzmann:

$$f_N(q_1, p_1; \dots; q_N, p_N; t) \equiv \text{densidad de puntos representativos en el espacio } \Gamma \quad (2.27)$$

siendo  $q_i, p_i$  las coordenadas generalizadas. Si  $d\tau$  es un elemento del espacio  $\Gamma$ ,  $d\tau = d^3x_1 \dots d^3x_N d^3p_1 \dots d^3p_N$  entonces  $f_N(q_1, p_1; \dots; q_N, p_N; t)d\tau$  se interpreta como la probabilidad de que al tiempo  $t$  el sistema esté en el elemento  $d\tau$ . Usando las ecuaciones de Hamilton (2.6), para cualquier función fase, la evolución temporal de  $f_N$  satisface:

$$\frac{df_N}{dt} = \sum_i^N \left[ \frac{dq_i}{dt} \frac{\partial f_N}{\partial q_i} + \frac{dp_i}{dt} \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \right] + \frac{\partial f_N}{\partial t} = \sum_i^N \left[ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f_N}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \right] + \frac{\partial f_N}{\partial t} \quad (2.28)$$

donde el Hamiltoniano  $H$ , es la energía en coordenadas generalizadas,  $H(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N)$ , y

$$[H, f_N] \equiv - \sum_i^N \left[ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f_N}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \right] \quad (2.29)$$

es el paréntesis de Poisson de  $H$  con  $f_N$ . Aplicando el teorema de Liouville, ecuación (2.10), resulta que  $df_N/dt = 0$ ; y se llega así a la ecuación de movimiento de Liouville [Prigogine 1980]:

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f_N}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \right), \quad (2.30)$$

o bien:

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = [H, f_N]. \quad (2.31)$$

Cuando  $\partial f_N/\partial t$  se anula, entonces  $f_N$  es una constante del movimiento y el ensamble es llamado estacionario. Esta es una representación del equilibrio.

Luego Gibbs, con base en el trabajo de Boltzmann, introdujo un índice de probabilidad para el ensamble:

$$\eta \equiv \log f_N. \quad (2.32)$$

y definió también, en analogía con el teorema  $H$ , el índice de probabilidad promedio del ensamble

$$H_G = \int f_N \log f_N d\tau, \quad (2.33)$$

y mostró que bajo la condición

$$\langle E \rangle \equiv \int E f_N d\tau \quad (2.34)$$

donde  $\langle E \rangle$  es la energía media del sistema,  $H_G$  es un mínimo cuando  $f_N$  es la función de densidad de equilibrio:

$$f_N = f_N^{(0)} \equiv \exp[\beta(L - E)]. \quad (2.35)$$

La cantidad  $L$  se identifica con la energía libre, y  $f_N^{(0)}$  está normalizada a la unidad sobre el espacio fase. Esto quiere decir que Gibbs estableció un principio de entropía máxima. Del teorema de Liouville es posible demostrar que  $dH_G/dt$  es idénticamente cero y, por lo tanto, a diferencia del teorema  $H$ ,  $H_G(t)$  no puede describir una aproximación al equilibrio [Prigogine, 1980]. Gibbs ideó una forma de salvar esta dificultad mediante la introducción de

una distribución de 'granulamiento grueso',  $P_N$ , la cual era  $f_N$  promediada sobre pequeños elementos del espacio fase. Con esta propuesta adicional, se puede desarrollar una especie de teorema  $H$  para  $P_N$ , en vez de para  $f_N$ , pero no es claro que la manera particular en que se construye el 'grano grueso' no influya en la descripción resultante. Se ha cuestionado la verdadera relevancia de un teorema  $H$  para esta teoría: según Grandy, es posible demostrar que a partir de la definición de  $H_G$  en la ecuación (2.33) puede llegarse directamente a la segunda ley de la termodinámica [Grandy, 1987].

Por otra parte, en su artículo de 1965, Jaynes muestra que existe una conexión precisa entre las funciones  $H$  de Boltzmann,  $H_B$ , y  $H$  de Gibbs,  $H_G$ . Aunque ambas funciones  $H$  se definen por diferentes caminos, pues se usan funciones de distribución con diferentes normalizaciones, no obstante, están relacionadas mediante la desigualdad:

$$H_B \leq H_G \quad (2.36)$$

donde la igualdad vale para el caso de un gas ideal [Jaynes, 1965].

## 2.4 Comentario.

Hemos mencionado ya las dificultades para aplicar la aproximación de Boltzmann fuera del ámbito de los gases de baja concentración, si bien es factible extenderla a procesos irreversibles de no-equilibrio.

Por contraste, el método de ensambles para calcular propiedades de equilibrio ha mostrado una gran eficacia en gran variedad de sistemas. Sin embargo, la teoría de Gibbs sólo es aplicable a sistemas en equilibrio, y los intentos para extender la teoría de ensambles a situaciones de no-equilibrio no han tenido mucho éxito. El intento de tratar el no-equilibrio mediante aproximaciones del tipo del 'granulamiento grueso' ha sido fuertemente cuestionado [Prigogine, 1980], debido al hecho de la gran dificultad que implica el determinar con precisión el adecuado grano grueso para un sistema fuera de equilibrio dado. Las entropías calculadas con esta técnica dependen de la escala de tamaño que se elija; y si se escoge el grano grueso de un modo *ad hoc*, la entropía puede incluso decrecer con el tiempo. De esta manera, se argumenta que este método introduce subjetividad en el análisis de los sistemas. Las críticas se dirigen al hecho de que mediante la elección del tamaño del grano grueso se establece un corte en el cual la descripción microscópica reversible deja de tener vigencia y cede su lugar al mundo macroscópico irreversible. Se introduce una aproximación a un cierto nivel y se ignora lo que

sucede debajo de él. Debido a nuestra incapacidad para seguir los movimientos de los millones de moléculas que componen al sistema necesitamos hacer aproximaciones para describir su comportamiento, pero si fuéramos capaces de seguir uno a uno estos movimientos, comprobaríamos la reversibilidad 'real' de los fenómenos. La irreversibilidad que observamos cotidianamente se convierte en una ilusión debida a las limitaciones de nuestros sentidos; y lo mismo ocurre con el tiempo. Esto conduce directamente a la noción de la entropía como una medida de la información que poseemos de la naturaleza de los sistemas físicos, o mejor dicho, de nuestra ignorancia de los detalles precisos de un proceso. Esta concepción ha sido desarrollada en la llamada 'teoría de la información' cuyas bases fueron sentadas en 1949 por Claude Shannon y Warren Weaver [Denbigh, 1990]. Shannon propuso una definición matemática de la información para cualquier distribución de probabilidad de un sistema. Esta fórmula es:

$$I = k \ln \Omega, \quad (2.37)$$

siendo  $\Omega$  el número de modos en que puede alcanzarse un estado particular de un sistema. Es claro que, cuanto menor sea  $\Omega$ , tanto mayor es la información que se tiene de él. La semejanza entre las ecuaciones para la entropía de Boltzmann (2.25)-(2.26) y la información de un sistema (2.37) ha llevado a relacionar ambos conceptos. En palabras de Brillouin: "La entropía mide la falta de información acerca del estado exacto de un sistema" [Denbigh, 1990].

Como ya se ha mencionado antes, la entropía se ha también relacionado al desorden molecular. Si se mide el desorden por el número de modos en que puede alcanzarse un macroestado particular, la probabilidad termodinámica  $\Omega$  resulta ser una medida del desorden. Otros autores [García-Colín, 1983] han observado que, por naturaleza, la información conlleva una idea de 'organización'; se entiende entonces a la entropía como una medida de la información que se tiene de las restricciones impuestas sobre el sistema estudiado, es decir, de la organización de dicho sistema -ver ecuación (1.27)-. La remoción de una restricción induce un proceso al cabo del cual el sistema queda 'menos organizado', esto puede interpretarse como una pérdida en la información que se tiene del sistema en cuestión. La entropía de la información resulta ser así el negativo de la información (la llamada a veces entropía negativa o 'negentropía') [Brillouin 1951]. Se ha podido deducir una ley de incremento de entropía a partir de la teoría de la información y del método de granulamiento grueso [del Río y García-Colín, 1993]. En los comentarios finales de este trabajo regresaremos a este tema.

## Capítulo 3

# LA ENTROPÍA LOCAL Y LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE LINEAL.

### 3.1 Introducción.

Desde su formulación, la segunda ley de la termodinámica enfatizó el papel de los fenómenos irreversibles. Pero como se ha visto anteriormente, en la termodinámica clásica no se expresa el cambio en la entropía en términos de cantidades observables que dependen del tiempo, restringiéndose el análisis al caso del estado final de la evolución termodinámica, es decir, el estado de equilibrio. Por ejemplo, el célebre trabajo de Gibbs de 1902, que tuvo tanta influencia en el desarrollo de la termodinámica, y del cual hablamos en el capítulo anterior, evitaba cualquier referencia a los fenómenos de no equilibrio [Prigogine, 1980]. Según Prigogine, una posible razón para esta limitación en el enfoque termodinámico fue la falta de claridad en las primeras formulaciones de la Segunda Ley. Otra posible causa residiría en el interés de los ingenieros que primeramente plantearon el problema: ellos pretendían construir motores térmicos de la máxima eficiencia posible, y la irreversibilidad representaba las pérdidas de energía y por tanto un obstáculo para la eficiencia.

Sin embargo, los intentos para extender el análisis termodinámico a los procesos irreversibles surgieron desde el momento mismo en que la Segunda Ley fue enunciada en el siglo pasado. Las primeras incursiones en este campo se limitaban al tratamiento de algunos fenómenos irreversibles muy especiales, por ejemplo, en 1854, William Thomson (lord Kelvin) analizó varios efectos termoelectricos, estableciendo para ellos las dos relaciones empíricas que llevan su nombre. Al no existir ninguna teoría capaz de abarcar este tipo de fenómenos irreversibles, cada problema se trataba separadamente

sobre las bases de suposiciones *ad hoc* que, si bien eran susceptibles de verificación experimental, eran admitidas sin otra justificación adicional. Fue así que a finales del siglo pasado, se disponía ya de un conjunto de relaciones *fenomenológicas* -como las leyes de Ohm, de Fourier o de Fick- las cuales posteriormente se incorporarían en una teoría más general de los procesos irreversibles. Paralelamente a estos estudios, algunos físicos se enfocaron a la búsqueda de una formulación de la Segunda Ley que pudiera incluir situaciones de no equilibrio. Por ejemplo, en 1850, Clausius introdujo el concepto de 'calor no compensado' como una medida de la irreversibilidad en sistemas no aislados de sus alrededores [de Groot y Mazur, 1984].

El cambio de perspectiva en el análisis termodinámico se da hasta el presente siglo cuando se reconoce la importancia de los fenómenos irreversibles, los cuales constituyen la inmensa mayoría de los fenómenos observables. Se aprecia entonces que la situación de equilibrio es sólo la más simple posible, cuando la entropía depende del mínimo número de variables. Es importante enfatizar el hecho de que la termodinámica clásica se ocupa de sistemas cuya descripción adecuada depende de un conjunto mínimo y bien definido de variables termodinámicas. Sin embargo, para la descripción correcta de sistemas fuera de equilibrio, no existía una teoría capaz de proporcionar un buen criterio de elección de variables.

La teoría termodinámica de los procesos irreversibles fue colocada sobre bases más firmes gracias a los trabajos de Lars Onsager en 1931, donde se obtuvo por vez primera una visión unificada de los fenómenos irreversibles. De ahí surgieron dos grandes escuelas de termodinámica irreversible, la propia escuela de Onsager; y la escuela belga-holandesa, cuyos principales exponentes son de Donder, Prigogine, de Groot, Mazur y Meixner. Ambas escuelas tienden a utilizar los conceptos de la termodinámica clásica para describir a los estados de sistemas fuera de equilibrio, si bien difieren en la filosofía y la manera como enfocan los problemas [García-Colín, 1990b]. El trabajo original de Onsager establecía las 'relaciones recíprocas', que conectaban los coeficientes de las leyes fenomenológicas que describían los procesos irreversibles. Estas relaciones recíprocas, una de las cuales era la segunda relación de Thomson, son un reflejo de la invariancia temporal de las ecuaciones de movimiento microscópicas sobre el nivel de descripción macroscópico. Posteriormente Meixner, y después Prigogine, construyeron una teoría fenomenológica de los procesos irreversibles consistente, incorporando en ella el teorema de reciprocidad de Onsager y el cálculo explícito para distintas situaciones físicas de la llamada fuente de entropía -la cual es de hecho el 'calor no compensado' de Clausius-. Nació así la termodinámica de los procesos irreversibles que

posteriormente se ha desarrollado en varias direcciones.

A continuación examinaremos algunos conceptos básicos previos, nacidos en la termodinámica clásica, y que serán pertinentes para el estudio de los fenómenos irreversibles. Luego continuaremos con un panorama de la principal teoría de los procesos irreversibles, llamada *Termodinámica Irreversible Lineal* (TIL), la cual se basa en el teorema de Onsager y en algunos postulados adicionales. Cabe decir que esta aproximación es válida sólo para aquellos procesos irreversibles que pueden considerarse como una sucesión de estados *cercanos* al equilibrio, esto es, la teoría es una primera aproximación al estudio de estos fenómenos; por esta razón se le llama termodinámica irreversible de primer orden o lineal, para distinguirla de la termodinámica clásica o termostática que en este contexto constituiría una termodinámica de orden cero.

### 3.2 La Hipótesis de Equilibrio Local.

Supongamos que se estudia algún sistema termodinámico en el que tiene lugar un proceso natural, y que se determinan empíricamente todas sus propiedades medibles. En general se encuentra que las propiedades extensivas del sistema varían con el tiempo, y las propiedades intensivas varían tanto con el tiempo como con las coordenadas espaciales. En la termodinámica clásica las propiedades macroscópicas son funciones de parámetros definidos únicamente para estados de equilibrio y que no dependen explícitamente ni del tiempo ni de la posición. En la termodinámica de procesos irreversibles se trata de generalizar en lo posible los conceptos clásicos de forma que tengan un significado útil para la descripción de un estado dinámico y sean reducibles a las nociones familiares en las situaciones límite de equilibrio.

Por ejemplo en el caso del concepto de temperatura, cuando un sistema está en equilibrio, todos los distintos termómetros, después de haber sido adecuadamente calibrados, registrarán la misma temperatura, es decir, la temperatura Kelvin o absoluta. Sin embargo, no parece ser posible construir un instrumento que bajo un método práctico sea capaz de determinar una 'temperatura' en situaciones de no equilibrio, pues, en principio, ni siquiera es clara la interpretación física de tal temperatura de no equilibrio. Es necesario entonces idear un procedimiento indirecto que, aunque no sea práctico, pudiera ser en principio susceptible de implementarse para determinar una temperatura en tales situaciones. Se define para esto la *temperatura en un punto* de un sistema que se encuentra en un proceso de cambio, como aquella temperatura medida en un pequeño elemento de espacio aislado alrededor

del punto y que se encuentra aproximadamente en equilibrio. Esta propiedad será susceptible de medición sólo si el elemento de volumen es lo suficientemente grande desde el punto de vista microscópico para contener una gran cantidad de moléculas. Por otra parte, desde el punto de vista macroscópico, el elemento de volumen deberá ser lo suficientemente pequeño, para que al dividirse el sistema total en tales elementos y asignárseles una temperatura, se obtenga una variación de la temperatura que sea a la vez suave e independiente de la manera como se ha hecho la división del sistema.

El concepto de entropía parece ser de categoría algo distinta. A diferencia de la temperatura o la presión, la entropía no es una cantidad directamente medible, ni tiene un obvio significado a nivel microscópico. En el capítulo uno se ha definido ya la entropía de un estado de equilibrio arbitrario como  $\int_0^A d'Q/T$  a través de una trayectoria reversible que vaya de un estado inicial, de entropía cero, al estado en cuestión. Sin embargo, la determinación experimental de la entropía no sigue en lo general los anteriores lineamientos, es decir, en la práctica no se transmite a un sistema porciones de calor  $d'Q$  en pequeñas etapas reversibles y luego se suma  $d'Q/T$  a lo largo de todas las etapas para obtener la entropía del sistema. Sino que se efectúan mediciones directas de la temperatura, la presión y de otros parámetros termodinámicos y mediante la relación entrópica fundamental del sistema, ecuación (1-13), definida como una fórmula que expresa a la entropía en función de esos parámetros, se calcula la entropía del sistema. La relación entrópica fundamental proporciona así un cálculo teórico de la integral  $d'Q/T$  y constituye también una definición alternativa de la entropía que puede servir de base para una extensión de dicho concepto en sistemas fuera del equilibrio. Sin embargo, al igual que para la temperatura, es posible también definir una *entropía en cada punto* del sistema en cuestión como aquella entropía medida en un pequeño elemento de espacio aislado alrededor del punto y que está próximo al equilibrio. Estamos así ante la hipótesis básica de la termodinámica de procesos irreversibles cercanos al equilibrio, la llamada 'hipótesis de equilibrio local', la cual a continuación definiremos de manera más general.

Sea un sistema termodinámico dividido mentalmente en subsistemas microscópicamente grandes, pero macroscópicamente pequeños (también llamados elementos o celdas), de la siguiente manera. Cada subsistema tiene un volumen fijo  $V$ , y en un instante específico una energía interna  $U$  y contiene  $m_i$  unidades de masa del componente  $i$ . En el equilibrio, la temperatura  $T$ , la presión  $p$ , la llamada 'función parcial específica de Gibbs',  $\mu_i = (\partial S/\partial m_i)_{T,p}$ , llamada también el *potencial químico* de  $m_i$ , y la entropía

$S$  de cada subsistema son parámetros bien definidos. Puesto que  $V$  es constante, estos parámetros están determinados únicamente por  $U$  y las  $m_i$  para el subsistema.<sup>1</sup> [Yourgrau *et al*, 1982].

Si el equilibrio no se mantiene, es necesario redefinir los conceptos de temperatura, presión, potencial químico (la función parcial de Gibbs), y entropía. Supongamos que  $T$ ,  $p$ ,  $\mu_i$ , y  $S$  para un subsistema en un estado de no equilibrio dependen de  $U$  y de las  $m_i$ , en exactamente la misma manera que en la situación de equilibrio. En otras palabras: *la situación de equilibrio se mantiene en cada uno de los subsistemas por separado*; como hemos dicho anteriormente, esta es la llamada *hipótesis de equilibrio local*, y constituye el primer postulado fundamental de la TIL [de Groot y Mazur, 1984; García-Colín, 1990b].

Desde un punto de vista experimental, la temperatura, la presión, y los demás parámetros definidos con base en dicha hipótesis, serían los mismos parámetros que se medirían en un punto del sistema, si el subsistema que contiene a dicho punto fuera repentinamente aislado y se le dejara alcanzar el estado de equilibrio. Análíticamente, la hipótesis de equilibrio local, implica que la *ecuación fundamental de Gibbs*, ecuación (1-22), que combina la primera y la segunda leyes, es válida a primer orden. Para expresar la suposición de que la ecuación de Gibbs vale para cada punto del sistema (aunque no para el sistema global en la situación de no equilibrio), se debe escribir la ecuación en una forma que se refiera solamente a variables intensivas, o *variables locales*. Con este fin, se definen las siguientes cantidades, sean  $s$ ,  $u$ ,  $v$ , y  $w_i$ , los valores *específicos* de la entropía, la energía interna, el volumen, y la masa de la sustancia  $i$ ; es decir, si  $m$  es la masa total del subsistema que contiene al punto considerado, entonces  $s = S/m$ ,  $u = U/m$ ,  $v = V/m$ , y  $w_i = m_i/m$  (que es la fracción de masa de la sustancia  $i$ ). En términos de estas cantidades la ecuación de Gibbs por unidad de masa en un punto del sistema es:

$$Tds = du + pdv - \sum_i \mu_i dw_i. \quad (3.1)$$

Las diferenciales  $ds$ ,  $du$ ,  $dv$ ,  $dw_i$ , son las aproximaciones a primer orden en los incrementos de las respectivas cantidades al variar el tiempo y la posición. La entropía del sistema se encuentra sumando la entropía de los subsistemas individuales a partir de la ecuación (3.1).

Como ya se ha comentado con anterioridad, en la termodinámica clásica

---

<sup>1</sup> $\mu_i$  denota aquí la función parcial de Gibbs o potencial químico por unidad de masa, mientras que comúnmente este símbolo denota el potencial químico por mol.

existe un gran número de formulaciones de la Segunda Ley. Esta ley requiere únicamente que la entropía de un sistema aislado adiabáticamente no decrezca cuando ocurra una transición entre estados de equilibrio. En la definición anterior de la *entropía local*, ecuación (3.1), dicha condición se satisface pues en el equilibrio se identifica a la entropía termodinámica del sistema global con la suma de las entropías de los subsistemas. Pueden existir otras formas para definir a la entropía local que cumplan también con este requerimiento básico, por ejemplo, puede hacerse depender de los valores de las variables intensivas no sólo en un punto sino también en sus alrededores considerando los gradientes de los parámetros locales, y luego calculando la entropía del sistema haciendo tender los gradientes a cero. Sin embargo, la ecuación (3.1) define a la entropía  $s$  de una manera muy simple al depender únicamente de los valores locales  $u$ ,  $v$ ,  $w_i$  mismos, y no de sus gradientes [Yourgrau *et al*, 1982].

La definición adoptada implica, además del no decremento de la entropía entre estados de equilibrio, otra condición adicional: que la entropía se incremente *continuamente* durante cualquier proceso adiabático irreversible. La prueba de este requerimiento a nivel fenomenológico sólo puede darla el experimento. No obstante, es posible adoptar el crecimiento uniforme de la entropía como una hipótesis, especificar sus consecuencias físicas, y posteriormente verificarlas experimentalmente. Tal procedimiento es comúnmente adoptado en la termodinámica fenomenológica para obtener pruebas conclusivas y concuerda con la naturaleza descriptiva de esta disciplina. En otras palabras: "La hipótesis de que la función entropía, como resulta de la suposición de equilibrio local, es una función uniformemente creciente del tiempo, se basa en la verificación experimental de sus predicciones. Es verdadera al menos en lo que se refiere a la termodinámica lineal o de primer orden", es decir, cuando los gradientes de los variables termodinámicas locales son pequeños [Yourgrau *et al*, 1982, p.8].

### 3.3 Las Ecuaciones de Balance.

Una vez que se ha extendido la definición de entropía, de condiciones estáticas a los sistemas dinámicos cercanos del equilibrio, se planteará una manera cuantitativa de expresar estas ideas.

La definición clásica de la entropía, que podemos expresar en forma diferencial por la relación (1-16),  $dS \geq d'Q/T$ , al no ser una igualdad, no permite calcular el incremento en la entropía de un sistema causado por un proceso irreversible. Por otra parte, esta relación es válida sólo para un sistema ais-

lado, mientras que se requeriría extenderla al caso de los sistemas abiertos. La clave para hacer esto reside en el artificio de visualizar a la entropía como una sustancia capaz de fluir de una parte del espacio a otra. En los casos de la carga eléctrica y la energía, esta aproximación es aceptable dado que la carga y la energía son cantidades que se conservan, como podría ocurrir con la masa de un fluido. Pero para la entropía (como para el calor), esto no ocurre así. Además, mientras la Primera Ley nos dice que la energía de un sistema aislado es constante en el tiempo, la Segunda Ley afirma que la entropía aumenta mientras sucedan los cambios en el sistema. Con el fin de conciliar esta diferencia en los conceptos y mantener al mismo tiempo la imagen de la entropía como algo que fluye, se plantea el modelo de la entropía como un 'fluido' que puede ser destruido o creado, es decir, producido.

En este modelo, debemos distinguir dos términos en el cambio infinitesimal en la entropía  $dS$  de un sistema en general. El primero,  $d_e S$ , es la transferencia de entropía a través de las fronteras del sistema, o *flujo de entropía*; el segundo  $d_i S$  es la entropía producida dentro del sistema, o *producción de entropía*:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (3.2)$$

de acuerdo con la Segunda Ley, el segundo término de la derecha es semipositivo, es decir, positivo para transformaciones irreversibles del sistema, o cero para transformaciones reversibles (o de equilibrio):

$$d_i S \geq 0. \quad (3.3)$$

Por otra parte, la entropía transferida al sistema,  $d_e S$ , puede ser positiva, cero, o negativa, dependiendo de la interacción del sistema con sus alrededores. En esta formulación la distinción entre procesos reversibles e irreversibles es fundamental. Sólo los procesos irreversibles contribuyen a la producción de entropía.

Supongamos ahora un sistema aislado, que no intercambia ni materia ni energía con sus alrededores. Para tal sistema, la transferencia de entropía,  $d_e S$  es igual a cero, y de (3.2) y (3.3) se sigue que  $dS \geq 0$ . Si consideramos la producción de entropía por unidad de tiempo para un sistema aislado, ésta es igual a  $dS/dt$ . Y la Segunda Ley, para el caso del sistema aislado puede escribirse como:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (\text{sistema aislado}). \quad (3.4)$$

La entropía entonces, se incrementa en el tiempo hasta que alcanza su valor máximo en el estado de equilibrio. Esta formulación puede extenderse a

sistemas más generales como los cerrados y los abiertos [de Groot y Mazur, 1984].

Para un sistema cerrado en equilibrio, que intercambia energía, pero no materia, con sus alrededores, la producción de entropía es nula,  $dS_i = 0$ . Entonces, el cambio en la entropía estará definido, por la ecuación (1.10), en términos del calor recibido del exterior  $d'Q$  y de la temperatura absoluta  $T$ , como,  $d_e S = d'Q/T$ . Tomando (3.2) y (3.3) se sigue que, para este caso:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (\text{sistema cerrado}). \quad (3.5)$$

La cual es una forma de la Segunda Ley.

Para sistemas abiertos, es decir, que intercambian tanto materia como energía con el exterior,  $d_e S$  debe contener un término conectado con la transferencia de materia. El teorema de Carnot-Clausius ya no se aplica en este caso; sin embargo, las ecuaciones (3.2) y (3.3) continúan siendo válidas.

### Las Ecuaciones de Balance.

Definamos ahora algunas cantidades más, y redefinamos otras, retomando la discusión sobre las variables específicas locales de la sección anterior. El *cambio de entropía* es entonces la cantidad de entropía específica  $s$  creada por unidad de tiempo (para un sistema aislado, y sólo entonces, es igual a  $ds/dt$ ). La *densidad fuente de entropía*  $\sigma$ , es la producción de entropía por unidad de volumen. La *densidad de flujo de entropía*  $\mathbf{J}_s$ , es un vector que coincide con la dirección del flujo de entropía y tiene una magnitud igual a la entropía que cruza un área unitaria perpendicular a la dirección del flujo por unidad de tiempo. Tanto  $\mathbf{J}_s$  como  $\sigma$  son en general funciones de la posición y del tiempo (como todas las demás variables).

La entropía específica  $s$ , la producción de entropía por unidad de volumen  $\sigma$ , y el vector de flujo de entropía  $\mathbf{J}_s$ , no son independientes entre sí, sino que están conectados mediante una ecuación de balance cuya deducción se mostrará a continuación [de Groot y Mazur, 1984; Yourgrau *et al*, 1982].

La entropía que cruza un elemento de superficie infinitesimal  $dA$  por unidad de tiempo, o *flujo de entropía* a través de  $A$ , es el producto escalar  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_s dA$ , siendo  $\mathbf{n}$  un vector perpendicular al elemento  $dA$ . Entonces el flujo hacia afuera desde un espacio de volumen  $V$  es  $\int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_s dA$ , donde la integral se extiende sobre la superficie  $A$  del elemento de volumen  $V$ , mientras que  $\mathbf{n}$  apunta hacia afuera y es normal a  $dA$ . Aplicamos esto a un paralelepípedo rectangular infinitesimal con centro en el arbitrario punto  $(x, y, z)$  del espacio,

y cuyas caras tienen longitudes  $dx, dy, dz$  paralelas a los ejes  $x, y, z$  respectivamente, de manera que el volumen es  $dV = dxdydz$ . La contribución de las dos caras paralelas al plano  $yz$  en el flujo de entropía hacia afuera del paralelepípedo es

$$-\left(J_{sx} - \frac{1}{2} \frac{\partial J_{sx}}{\partial x} dx\right) dydz + \left(J_{sx} + \frac{1}{2} \frac{\partial J_{sx}}{\partial x} dx\right) dydz = \frac{\partial J_{sx}}{\partial x} dV, \quad (3.6)$$

donde se ha considerado que las caras tienen la misma área  $dydz$ , y la coordenada  $x$  de cada una es  $x + \frac{1}{2}dx$  y  $x - \frac{1}{2}dx$ , respectivamente. Similarmente las dos caras paralelas al plano  $xz$  contribuyen al flujo con la cantidad  $(\partial J_{sy}/\partial y) dV$ , y las dos caras paralelas al plano  $xy$  contribuyen con  $(\partial J_{sz}/\partial z) dV$ . La suma de estas contribuciones da el flujo hacia afuera del paralelepípedo

$$\left(\frac{\partial J_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial J_{sy}}{\partial y} + \frac{\partial J_{sz}}{\partial z}\right) dV = (\text{div } \mathbf{J}_s) dV, \quad (3.7)$$

donde se ha utilizado la abreviatura para la divergencia de  $\mathbf{J}_s$ ,

$$\text{div } \mathbf{J}_s = \frac{\partial J_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial J_{sy}}{\partial y} + \frac{\partial J_{sz}}{\partial z}. \quad (3.8)$$

De acuerdo con esto, la divergencia de  $\mathbf{J}_s$  representa la entropía neta que fluye de un volumen unitario por unidad de tiempo, es decir, el exceso en la entropía que sale con respecto a la que entra.

Para encontrar el flujo hacia afuera desde un espacio finito de volumen  $V$ , se divide mentalmente este espacio en paralelepípedos infinitesimales, cada uno de volumen  $dV$ , para cada uno de los cuales el flujo hacia afuera es  $(\text{div } \mathbf{J}_s) dV$ . Si esta contribución se suma sobre todos los paralelepípedos, haciendo tender entonces sus magnitudes a cero, se puede obtener:

$$\int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_s dA = \int_V (\text{div } \mathbf{J}_s) dV. \quad (3.9)$$

Que es el *teorema de la divergencia* o *teorema de Gauss*. Su importancia reside en que permite transformar una integral de superficie en una integral de volumen, y viceversa.

Por otra parte, de acuerdo con el modelo adoptado para la entropía como un fluido no conservado, el balance de entropía puede escribirse como:

$$\left(\begin{array}{c} \text{cambio en la entropía} \\ \text{dentro de } dV \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} \text{flujo de entropía} \\ \text{hacia afuera de } dV \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} \text{producción de} \\ \text{entropía} \\ \text{dentro de } dV \end{array}\right), \quad (3.10)$$

que conceptualmente expresa la ecuación:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} dV + (\text{div } \mathbf{J}_s) dV = \sigma dV, \quad (3.11)$$

donde  $\rho$  es la masa por unidad de volumen, o densidad, de la materia contenida en  $dV$ . Cancelando  $dV$  se llega a la relación entre  $s$ ,  $\sigma$ , y  $\mathbf{J}_s$ :

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_s = \sigma. \quad (3.12)$$

Que es la llamada *ecuación de balance de entropía*, siendo  $\rho s$  la *densidad de entropía*, la entropía por unidad de masa.

Toda cantidad que pueda ser considerada como un fluido responderá a una ecuación de la forma (3.12). Obviamente, si la cantidad se conserva, la producción será nula. Por ejemplo la conservación de la masa se expresa como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_m = 0, \quad (3.13)$$

siendo  $\mathbf{J}_m$  la *densidad de flujo de masa*. De la misma manera, la conservación de la energía puede escribirse como

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_u = 0, \quad (3.14)$$

siendo  $\mathbf{J}_u$  la *densidad de flujo de energía*.

### 3.4 La Producción de Entropía.

Una comparación entre las últimas tres ecuaciones muestra las dificultades conceptuales del vector de flujo de entropía  $\mathbf{J}_s$ . El vector  $\mathbf{J}_m$  puede definirse independientemente de la ecuación de balance de masa como la razón temporal en la que la masa penetra en un área unitaria. Por otra parte, el vector de densidad de flujo de energía  $\mathbf{J}_u$  se define por su ecuación de balance, y conceptualmente no es difícil visualizar a la energía como un fluido imaginario. Sin embargo, en lo que respecta al vector de flujo de entropía  $\mathbf{J}_s$ , el concepto es más abstracto, pues hay que imaginarse a un fluido capaz de crearse y destruirse; y la ecuación de balance de entropía contiene además del flujo otra cantidad indefinida, la producción de entropía  $\sigma$ . No obstante, es posible deducir otra ecuación de la misma forma de la ecuación (3.12) con el fin de, mediante una comparación entre ambas, poder especificar  $\mathbf{J}_s$  y  $\sigma$  como funciones de vectores de flujos y de otros parámetros termodinámicos.

Indicaremos brevemente el procedimiento para deducir esta última ecuación. Considérese un fluido sin movimiento de densidad  $\rho$  en el cual ocurren procesos de transferencia de energía y de difusión de materia. Expresando la conservación de masa del componente  $i$  en ausencia de reacciones químicas como

$$\frac{\partial \rho w_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = 0, \quad (3.15)$$

donde  $\mathbf{J}_i$  es la densidad de flujo de masa del componente químico  $i$  (dada en  $\text{gm/cm}^2\text{seg}$ ). Y combinando esta última ecuación con la derivada temporal de la ecuación de Gibbs (3.1) y con la ecuación de balance de energía (3.14); eliminando  $dv/dt$ , y multiplicando por  $\rho/T$ , tenemos

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\rho}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \rho \frac{\partial w_i}{\partial t}. \quad (3.16)$$

Sustituyendo  $\partial u/\partial t$  y  $\partial w_i/\partial t$  de (3.14) y (3.15),

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_u + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_i. \quad (3.17)$$

Utilizando la relación:

$$\operatorname{div} (\mathbf{A}B) = B \operatorname{div} \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \operatorname{grad} B, \quad (3.18)$$

siendo  $\mathbf{A}$  un vector y  $B$  un escalar, (3.17) se transforma en

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{1}{T} \left( \mathbf{J}_u - \sum_i \mu_i \mathbf{J}_i \right) = \mathbf{J}_u \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}. \quad (3.19)$$

Comparando esta ecuación con la ecuación de balance de entropía (3.12), encontramos expresiones para  $\mathbf{J}_s$ :

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \left( \mathbf{J}_u - \sum_i \mu_i \mathbf{J}_i \right), \quad (3.20)$$

y  $\sigma$ :

$$\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \left( \operatorname{grad} \frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \left( \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \right). \quad (3.21)$$

donde los términos de la derecha se conocen como las fuerzas termodinámicas generalizadas, y se discutirán en la siguiente sección.

Las implicaciones de la ecuación (3.21) para el sistema global pueden verse más claramente si se considera un sistema cerrado con una entropía

total  $S$ , un volumen total  $V$ , y un área total  $A$ . Integrando la ecuación de balance de entropía (3.12) sobre  $V$  tenemos:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho s \, dV + \int_V \operatorname{div} \mathbf{J}_s \, dV = \int_V \sigma \, dV. \quad (3.22)$$

El primer término de la izquierda es  $dS/dt$ , el término de la derecha es la entropía producida en el volumen  $V$  por unidad de tiempo. El segundo término de la izquierda puede transformarse mediante el teorema de la divergencia (3.15) en la integral de superficie  $\int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_s \, dA$ , donde  $\mathbf{J}_s$  está dado por la expresión (3.20) sobre la superficie  $A$ . Para el sistema cerrado  $\mathbf{J}_i$  vale cero sobre la superficie (aunque no necesariamente dentro del sistema), mientras que el flujo de energía  $\mathbf{J}_u$  puede identificarse con una densidad de flujo de calor  $\mathbf{J}_q$ ; entonces (3.22) es:

$$\frac{dS}{dt} + \int_A \frac{1}{T} \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_q \, dA = \int_V \sigma \, dV. \quad (3.23)$$

Esta ecuación es una formulación de la Segunda Ley para un sistema cerrado. Suponiendo  $T$  constante sobre  $A$ , podemos escribir:

$$\frac{dS}{dt} - \frac{1}{T} \frac{d'Q}{dt} = \int_V \sigma \, dV, \quad (3.24)$$

$d'Q/dt$  es la razón temporal de suministro de calor al sistema. Esta versión de la Segunda Ley difiere de la versión clásica,  $dS \geq d'Q/T$ , en que es una expresión para cambios irreversibles en términos de una ecuación que incluye el parámetro temporal, en vez de una desigualdad.

Identificando

$$d_e S = \frac{d'Q}{T} \quad (3.25)$$

y

$$d_i S = dt \int_V \sigma \, dV, \quad (3.26)$$

podemos regresar a la expresión (3.2) ahora para el caso de los procesos irreversibles:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (3.27)$$

donde, de acuerdo a la Segunda Ley:

$$d_i S \geq 0. \quad (3.28)$$

Postulando que la ecuación (3.28) es válida también para un sistema abierto, puede replantearse esta ecuación, que se refiere a la entropía  $S$  del

sistema global, mediante el empleo de la función  $\sigma$ , que está definida para cada punto del sistema. Entonces, si  $d_i S \geq 0$  para un volumen *arbitrario* en el sistema, de la ecuación (3.26) se deduce que:

$$\sigma \geq 0. \quad (3.29)$$

El enunciado de que la entropía producida en cualquier proceso es cero o positiva, expresada en su *forma global*, relación (3.28), y en su *forma local*, relación (3.29), constituye otro de los postulados básicos de la TIL. Es importante subrayar que la condición  $d_i S \geq 0$  no es suficiente para asegurar que  $\sigma \geq 0$  en la ecuación (3.26). El carácter semipositivo de  $\sigma$  se postula al imponer que  $\sigma$  sea semipositiva independientemente del volumen de integración, y sin esta última suposición la producción local de entropía podría en principio ser negativa sin violar por esto la forma global de la Segunda Ley -relación (3.28)-.

### 3.5 Las Ecuaciones Fenomenológicas.

La ecuación (3.21) para la producción de entropía  $\sigma$  puede generalizarse para el caso de un sistema que, además de los flujos de energía y materia, tenga otro tipo de flujos, por ejemplo, un flujo de electricidad, y que ocurran en él reacciones químicas. Si  $e_i$  es la carga específica del componente  $i$ ,  $\xi$  la extensión por unidad de volumen y  $A$  la afinidad de la reacción química, y  $\phi$  el potencial eléctrico, entonces la ecuación de Gibbs (3.1) se convierte en [de Groot y Mazur, 1984]:

$$Tds = du - \phi de - \sum_i \mu_i d_e w_i + \frac{1}{\rho} A d\xi, \quad (3.30)$$

donde  $u$  depende ahora de los parámetros eléctricos,  $e = \sum w_i e_i$  es la carga total específica, y  $d_e w_i$  denota la parte de  $dw_i$  debida a los iones que entran y salen del volumen infinitesimal. Combinando la ecuación (3.30) con las ecuaciones (3.14) y (3.15), que expresan la conservación de la energía y la masa del componente  $i$  respectivamente, y con la ecuación de conservación de la carga:

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_e = 0, \quad (3.31)$$

siendo  $\mathbf{J}_e$  la densidad de flujo de carga, se llega a:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div } \frac{1}{T} \left( \mathbf{J}_u - \sum_i \mu_i \mathbf{J}_i - \mathbf{J}_e \phi \right) = \mathbf{J}_u \cdot \text{grad } \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \text{grad } \frac{\mu_i}{T} - \mathbf{J}_e \cdot \text{grad } \frac{\phi}{T} + \frac{1}{T} \theta \lambda, \quad (3.32)$$

donde ahora  $\vartheta = d\xi/dt$  es la reacción química por unidad de volumen. Entonces los respectivos valores para la densidad de flujo de entropía  $J_s$  y la producción de entropía  $\sigma$  son:

$$J_s = \frac{1}{T} \left( J_u - \sum_i \mu_i J_i - J_e \phi \right). \quad (3.33)$$

y

$$\sigma = J_u \cdot \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_i J_i \cdot \text{grad} \frac{\mu_i}{T} - J_e \cdot \text{grad} \frac{\phi}{T} + \frac{1}{T} \vartheta A. \quad (3.34)$$

Se observa en esta última expresión que la producción de entropía debida a la presencia simultánea de distintos procesos (transferencia de energía, difusión, flujo eléctrico, y reacción química), es igual a la suma de las producciones causadas por cada proceso considerado por separado.

Lo anterior es relevante para aclarar las consecuencias empíricas de la ecuación (3.29),  $\sigma \geq 0$ . A partir de la observación de la ecuación (3.34) es posible encontrar una conexión entre la termodinámica y algunas leyes experimentales conocidas desde el siglo pasado, dicha relación sólo fue establecida hasta la formulación de la versión moderna de la termodinámica irreversible.

Las leyes empíricas mencionadas son las siguientes:

$$J_q = -\lambda \text{grad} T, \quad (\text{Ley de Fourier}) \quad (3.35)$$

$$J_i = -D \text{grad} \mu_i, \quad (\text{Ley de Fick}) \quad (3.36)$$

$$J_e = -\gamma \text{grad} \phi, \quad (\text{Ley de Ohm}) \quad (3.37)$$

$$\vartheta = CA. \quad (3.38)$$

Donde la conductividad térmica  $\lambda$ , el coeficiente de difusión  $D$ , la conductividad eléctrica  $\gamma$ , y  $C$  son constantes fenomenológicas, es decir, no dependen explícitamente del espacio o del tiempo. La Ley de Fourier es válida para sustancias isotrópicas, la Ley de Ohm se aplica a conductores metálicos. La validez de las leyes (3.35) a (3.38) se limita a casos en que los gradientes sean pequeños. La afinidad  $A$  también debe ser pequeña, de modo que la proporcionalidad entre  $\vartheta$  y  $A$  sólo vale para reacciones cercanas al equilibrio.

Podemos ver que las ecuaciones (3.35) a (3.38) son de la forma general:

$$J = LX, \quad (3.39)$$

donde  $X$  es de la forma de un gradiente o afinidad,  $X$  es del tipo de una reacción o flujo, y  $L$  es un coeficiente que no depende de  $J$  [de Groot y Mazur, 1984; Yourgrau *et al*, 1982]. Las ecuaciones (3.35) a (3.38) señalan que un gradiente o afinidad  $X$  induce una reacción o flujo  $J$ . La relación de causa-efecto entre  $X$  y  $J$  recuerda la conexión entre la fuerza y la aceleración en la mecánica newtoniana, y por esto se le llama a  $X$  una *fuerza termodinámica generalizada*. Debido a esta misma analogía, a las ecuaciones de la forma  $J = LX$  se les llama *ecuaciones de movimiento termodinámicas*; aunque también es común referirse a ellas como las *ecuaciones fenomenológicas termodinámicas*, en alusión a su origen experimental. En consecuencia, a las constantes  $L$  se les denomina los *coeficientes fenomenológicos*; a las cantidades  $J$  se les llama usualmente *flujos*; y a las  $X$  se les llama *fuerzas*.

### 3.6 Las Relaciones de Onsager.

Basados en la discusión anterior, utilizando la notación definida en la expresión (3.39), y combinando las ecuaciones (3.26) y (3.34) con la segunda ley de la termodinámica, es posible escribir la siguiente ecuación para la producción de entropía en su forma global:

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sum_j J_j X_j dV \geq 0, \quad (3.40)$$

o bien en su forma local,

$$\sigma = \sum_j J_j X_j \geq 0, \quad (3.41)$$

donde  $J_j$  representa el flujo correspondiente al proceso irreversible  $j$ , y  $X_j$  es la correspondiente fuerza generalizada (afinidades, gradientes de temperatura o de potenciales químicos, etc.). Las ecuaciones (3.40) y (3.41) son básicas en la termodinámica de procesos irreversibles [de Groot y Mazur, 1984].

Sabemos que en el equilibrio termodinámico

$$J_i = 0, \quad X_i = 0, \quad (3.42)$$

para todos los procesos irreversibles simultáneamente [Prigogine, 1980]. Es entonces natural suponer que las relaciones entre los flujos y las fuerzas sean lineales homogéneas, al menos para condiciones cercanas al equilibrio. Con esta aproximación que incluye a las ecuaciones fenomenológicas, es posible obtener la siguiente expresión característica de la termodinámica lineal de

procesos irreversibles:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad (3.43)$$

la cual implica que cuando ocurren  $n$  procesos irreversibles simultáneamente, los flujos asociados  $J_i$  son linealmente dependientes de las fuerzas conjugadas  $X_i$ . Además, en esta ecuación

$$L_{ij} = \left( \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{X_k} \quad (k \neq j). \quad (3.44)$$

Las ecuaciones (3.43) son las *relaciones fenomenológicas generalizadas*, y la suposición de ellas constituye un postulado básico de esta teoría. Los términos de la derecha de las ecuaciones (3.43) son sólo las contribuciones de primer orden en la expansión de Taylor de los flujos  $J_i$  como función de las fuerzas  $X_j$ . De esta manera las ecuaciones de movimiento (3.43) son aplicables únicamente a cambios que involucran fuerzas muy pequeñas, o estados tan cercanos al equilibrio que los términos de segundo orden o mayores pueden considerarse despreciables con respecto a los de primer orden. Esta restricción proporciona un criterio cuantitativo para el tipo de fenómenos que pueden describirse mediante las ecuaciones lineales (3.43). Y también es por esto que a esta teoría se le conoce como *termodinámica irreversible lineal o de primer orden* (TIL).

Sustituyendo las ecuaciones (3.43) en la (3.41) tenemos:

$$\sigma = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j. \quad (3.45)$$

que da la producción de entropía como una forma cuadrática (o bilineal) de las fuerzas.

En 1931, Onsager formuló las llamadas *relaciones de reciprocidad*, que establecen que:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (3.46)$$

Las cuales significan que cuando el flujo  $J_i$ , correspondiente al proceso irreversible  $i$ , es influenciado por la fuerza  $X_j$  del proceso irreversible  $j$ , entonces el flujo  $J_j$  también es influenciado por la fuerza  $X_i$  mediante el mismo coeficiente  $L_{ij}$ , lo que se conoce como efectos cruzados. Utilizando la ecuación (3.44) podemos escribir las relaciones de reciprocidad como :

$$\left( \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{X_{k \neq j}} = \left( \frac{\partial J_j}{\partial X_i} \right)_{X_{k \neq i}}, \quad (3.47)$$

es decir, la razón de cambio del flujo  $J_i$  con respecto a la fuerza  $X_j$  (cuando las demás fuerzas son constantes) es igual a la razón de cambio del flujo  $J_j$  con respecto a la fuerza  $X_i$ .

La importancia de las relaciones de Onsager reside en su generalidad. Poco importa, por ejemplo, que los fenómenos irreversibles se produzcan en un medio sólido, líquido o gaseoso. Las relaciones son válidas independientemente de toda hipótesis microscópica; si  $L_{ij}$  es diferente de cero, lo mismo ocurrirá con  $L_{ji}$  y ambas magnitudes son iguales.

Las relaciones de Onsager no se aplican sólo a los coeficientes de leyes lineales, sino que también se aplican a los coeficientes de leyes de carácter vectorial o tensorial. El *principio de Curie* establece propiedades de simetría de un sistema que inciden sobre los coeficientes fenomenológicos: en un sistema isotrópico, flujos y fuerzas de diferente carácter tensorial no se acoplan [de Groot y Mazur, 1984].

Alternativamente, es posible deducir las relaciones de Onsager a partir de la llamada propiedad de 'reversibilidad microscópica'. A partir de las leyes microscópicas de la mecánica, y de los principios de la mecánica estadística, pueden obtenerse teoremas que lleven a la deducción de las relaciones de reciprocidad, mediante una suposición adicional de granulamiento grueso sobre el comportamiento de los procesos considerados [de Groot y Mazur, 1984]. Para la descripción macroscópica de un sistema, no se requiere el conjunto completo de variables mecánicas que describan su estado microscópico, sino que es necesario definir únicamente un número reducido de variables de 'grano grueso' que se refieran a propiedades extensivas de regiones infinitesimales del sistema -estas regiones son de tales dimensiones que contienen una gran cantidad de moléculas-. Obteniendo el comportamiento temporal promedio de las variables de 'grano grueso' del sistema, puede demostrarse que la propiedad de reversibilidad microscópica de las variables, es una consecuencia de la reversibilidad de las ecuaciones de movimiento microscópicas. Si se postula que las variables de 'grano grueso' obedecen ecuaciones diferenciales lineales de primer orden, se llega a las relaciones recíprocas de Onsager.

### 3.7 Comentario.

En resumen, los principales postulados de la TIL son: 1) la hipótesis de equilibrio local que permite construir la ecuación de Gibbs localmente para cualquier tiempo; 2) la existencia de una producción de entropía no negativa, que representa una extensión de la segunda ley de la termodinámica para casos cercanos al equilibrio; 3) la existencia de leyes constitutivas lineales de

carácter fenomenológico; y 4) las relaciones recíprocas de Onsager.

El rango de aplicación de la TIL se extiende a todos aquellos sistemas que satisfagan la hipótesis de equilibrio local de la cual haremos a continuación algunos comentarios referentes a los aspectos macroscópicos de la teoría.

Como ya hemos mostrado, la hipótesis de equilibrio local es la hipótesis básica sobre la que descansa la TIL. Postula que las relaciones locales e instantáneas entre las propiedades mecánicas y térmicas de un sistema físico son las mismas para sistemas cercanos al equilibrio que para sistemas en equilibrio. Se supone que el sistema bajo estudio puede dividirse mentalmente en un conjunto de celdas que sean suficientemente grandes para poder tratarlas como subsistemas macroscópicos, y suficientemente pequeñas para poder considerarlas subsistemas cercanos al equilibrio. La hipótesis de equilibrio local implica lo siguiente: A) Todas las variables de la termostática, como la temperatura y la entropía, están en la TIL definidas tan rigurosamente y sin ambigüedad como lo están en el equilibrio. En cada celda estas cantidades permanecen uniformes pero toman diferentes valores de celda a celda; también pueden variar con el tiempo, pero de forma que sean funciones continuas de las coordenadas espacio-temporales. B) Las relaciones de la termodinámica clásica entre variables de estado siguen siendo válidas fuera de equilibrio, pero su validez es local para cada instante de tiempo. Así, la entropía fuera de equilibrio dependerá de las mismas variables de estado que la entropía de equilibrio. C) El dominio de validez de la TIL no puede obtenerse del propio formalismo, requiere de enmarcarla dentro de una teoría macroscópica más amplia o de una teoría microscópica como la teoría cinética de gases. Prigogine ha demostrado que la hipótesis de equilibrio local es satisfactoria si la función de distribución se limita a términos de primer orden. [Jou *et al*, 1993]

La TIL, que es una termodinámica de sistemas cercanos al equilibrio, introduce a la producción de entropía como una función potencial. Como todo potencial termodinámico, sus extremos corresponden a los estados de equilibrio. En 1947, Ilya Prigogine, en su tesis doctoral, propuso el llamado teorema de la producción mínima de entropía que demuestra que, en el régimen de validez de las relaciones de Onsager, es decir la región lineal, la producción de entropía disminuye hasta su nivel mínimo posible. En general, un sistema termodinámico cercano al equilibrio evoluciona hasta un estado para el cual la producción de entropía, o la disipación, se encuentra en un mínimo. Este resultado es relevante, porque significa una extensión, para sistemas cercanos al equilibrio, de la noción clásica de la entropía máxima, válida para sistemas en equilibrio. Mediante la extensión del análisis un poco

más allá del equilibrio, Prigogine mostró una flecha del tiempo que señala el estado en el que la producción de entropía del sistema termodinámico es mínima [Prigogine y Stengers, 1990].

Es importante reiterar el hecho de que en la TIL, la propiedad  $\sigma \geq 0$  se postula para cualquier volumen de integración, y sin esta última suposición sobre el volumen la producción local de entropía podría tomar incluso valores negativos sin violar por esto la forma global de la Segunda Ley  $d_t S \geq 0$ . En algunas teorías que pretenden extender la TIL más allá del equilibrio local esta condición no se impone, lo cual tiene importantes consecuencias, como veremos más adelante.

Además de su comprobada base experimental, la teoría de Onsager mostró por primera vez que la termodinámica de no-equilibrio proporcionaba resultados generales independientes de un modelo molecular específico. En el próximo capítulo, presentaremos algunas de las limitaciones de la TIL, y las maneras como diversas teorías han dado alternativas de respuesta a los problemas aún no resueltos.

## Capítulo 4

# LA ENTROPIA MÁS ALLÁ DEL EQUILIBRIO LOCAL.

### 4.1 Introducción.

Como se comenta frecuentemente en la literatura, es más correcto llamar 'termostática' y no 'termodinámica' a la teoría macroscópica clásica de los sistemas en equilibrio. La palabra 'termodinámica' expresa más propiamente los aspectos dinámico y térmico del comportamiento fuera del equilibrio. Sin embargo, puesto que la tradición ha reservado y consolidado el término para el estudio de los fenómenos de equilibrio, las teorías de los procesos de no equilibrio reciben el nombre genérico de 'termodinámica de no equilibrio'.

La termostática puede describirse en el bien definido espacio de las variables clásicas (por ejemplo, en ausencia de campos eléctricos y magnéticos,  $S, V, N_i$ ). Puede deducirse de la mecánica estadística mediante el uso del concepto de ensamble o mediante el método de la teoría de la información [Sieniutycz y Salamon, 1990]. Las dos leyes fundamentales de la termostática son la ley de conservación de la energía y la ley de incremento de entropía. Esta última ley constituye de hecho un puente entre la termostática y la termodinámica. Siempre que la producción de entropía  $\sigma$  sea finita, hay un comportamiento dinámico. Al postular que la producción de entropía no puede ser negativa,  $\sigma \geq 0$ , la Segunda Ley, en el caso de sistemas aislados, incluye tanto el aspecto termodinámico, para  $\sigma$  positiva, como el termostático, para  $\sigma$  nula. Pero el comportamiento termostático de los sistemas aislados no implica necesariamente que las variables termodinámicas de un sistema abierto sean independientes del tiempo. Existen sistemas, como por ejemplo, el fluido de Euler [del Río y López de Haro, 1990], con producción de entropía nula y cuyas variables termodinámicas presentan cambios temporales. En este sistema ocurre un cambio en la entropía debido exclusivamente a un flujo de entropía entre el sistema y sus alrededores. La  $\sigma$  nula indica

sólo que no hay disipación de energía. Pero cuando se trata con la situación dinámica, surge inmediatamente el problema del espacio termodinámico de variables independientes que describa con propiedad los fenómenos. Hasta para los problemas más simples, el espacio en el que la desigualdad de la Segunda Ley es aún válida no es obvio; y tampoco es claro cuáles son los parámetros que describen convenientemente los procesos irreversibles.

La teoría clásica de Onsager de los procesos irreversibles también llamada termodinámica irreversible lineal -mostrada en el capítulo anterior- extrapola conceptos y métodos de la mecánica estadística a las situaciones de no equilibrio. Su hipótesis básica es el equilibrio local. Todas las cantidades definidas en la termodinámica de Onsager son las mismas que las de la termostática, y por consiguiente, dentro del rango de validez de esta hipótesis, no hay ningún problema para definir la temperatura y la entropía fuera del equilibrio; pasan a ser variables con valores locales y dependencia temporal. La ecuación de Gibbs para la diferencial exacta de la entropía es válida localmente sin cambiar su forma. De esta manera, hay un paralelismo entre las entropías de equilibrio y de no equilibrio, las cuales pueden diferir debido a la presencia de los flujos irreversibles en el sistema.

## 4.2 Limitaciones de la TIL.

No obstante sus enormes éxitos la TIL ha sido cuestionada desde distintos ángulos. En lo que respecta a la hipótesis de equilibrio local la teoría cinética hace posible determinar las limitaciones sobre su dominio de validez [Prigogine, 1980]. Mediante la evidencia experimental se ha mostrado que esta hipótesis se aplica con éxito en algunos casos bastante alejados del equilibrio, como son ciertos fenómenos de transporte de transferencia de calor y de masa. Sin embargo, la hipótesis es inaplicable en el estudio de una gran cantidad de sistemas, por ejemplo, en medios con una compleja estructura interna o en materiales simples donde ocurren fenómenos de alta frecuencia, en medios donde intervienen reacciones químicas, gases rarificados, ondas de choque, etc.<sup>1</sup>

Otra importante objeción es que la teoría basada en este postulado conduce a algunas paradojas físicas: algunas de las ecuaciones diferenciales que describen la evolución temporal de las perturbaciones en un medio predicen una velocidad de propagación infinita para la difusión, por ejemplo, en los

---

<sup>1</sup>Dichos sistemas en ocasiones pueden describirse mediante el empleo de variables ocultas como se verá posteriormente.

casos de calor o de masa [Cuevas, 1989]. Desde un punto de vista empírico, se han hecho intentos de solución a este problema mediante el empleo de ecuaciones fenomenológicas del tipo de Maxwell-Cattaneo-Vernotte que asignan tiempos de relajación finitos a la razón de cambio de un flujo. Estos esfuerzos han servido de base para una teoría alternativa de los fenómenos de no equilibrio conocida como el enfoque ondulatorio que se mencionará después.

También se presentan problemas en cuanto a la ecuación de balance de entropía (3.12):

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma \quad (4.1)$$

que contiene en su lado derecho un término de divergencia aplicado al flujo de entropía, y un término fuente o de producción  $\sigma$  que se refiere a las ecuaciones fenomenológicas (ver cap. 3), las cuales relacionan flujos y fuerzas y obedecen a la Segunda Ley ( $\sigma \geq 0$ ). La cuestión consiste en que la separación entre el flujo y el término de producción no es única y la teoría no puede dilucidar una única separación; esto se debe a que formalmente, un vector arbitrario puede insertarse en el término  $\operatorname{div} \mathbf{J}_s$  y su divergencia restarse de  $\sigma$ . Por otra parte, las relaciones fenomenológicas constitutivas se postulan, no se deducen de la teoría y su estructura puede variar debido a la no unicidad mencionada. Un defecto más es que la teoría no da información sobre los coeficientes fenomenológicos  $L_{ij}$  que ligan los flujos y las fuerzas. Estos coeficientes deben encontrarse experimentalmente o calcularse de la teoría microscópica de la mecánica estadística de no equilibrio -no obstante, esta misma objeción puede aplicarse también a la termodinámica clásica-. En lo que respecta a las relaciones de reciprocidad,  $L_{ij} = L_{ji}$ , si bien existe alguna confirmación experimental, su validez no se extiende en general al campo no lineal ni se indica la manera en que debería construirse una teoría no lineal.

Todos los conceptos de la TIL se refieren a estados de sistemas fuera de equilibrio, pero para los cuales vale la hipótesis de equilibrio local, es decir, estados cercanos al equilibrio. El reto es entonces formular una teoría que extienda los alcances de la TIL en el régimen no lineal. En la segunda mitad de este siglo, se han realizado muchos intentos en esta dirección sin que hasta ahora ninguno haya logrado un éxito completo. A continuación comentaremos algunas de estas teorías alternativas.

### 4.3 Las Teorías más allá del Equilibrio Local.

#### La Teoría de Meixner.

Meixner [1966, 1972] cuestionó los conceptos de temperatura y entropía fuera de equilibrio usados en la teoría de Onsager. Basó su razonamiento en que ningún termómetro puede ser arbitrariamente pequeño y siempre medirá un promedio de  $T$  sobre un cierto intervalo de tiempo y un cierto volumen. También señaló la ambigüedad de la definición de flujo de entropía y dio argumentos macroscópicos para explicar varias desigualdades que cumple un sistema que cambia su estado en respuesta a su medio ambiente. Llamó a estas desigualdades 'condiciones de pasividad' por analogía con la teoría de redes neuronales. El propósito de esta propuesta fue evitar el concepto de 'entropía fuera de equilibrio'. Meixner ha obtenido varias desigualdades para describir sistemas fluidos con memoria a escala de tiempo macroscópica. Como un ejemplo de una de estas condiciones, mediante la eliminación del flujo de calor  $\mathbf{J}_q$  de la fórmula para la producción de entropía de no equilibrio se llega a la expresión [Sieniutycz y Salamon, 1990]:

$$\int_{-\infty}^t \left[ \frac{1}{\rho} \mathbf{J}_q \text{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \left( \frac{\sigma_u}{\rho} - \dot{u} \right) + \dot{s}_0 \right] dt \geq 0; \quad (4.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad de masa,  $T$  es la temperatura,  $u$  la energía interna específica,  $\sigma_u$  es la fuente de energía interna y  $s_0$  es el valor de equilibrio de la entropía específica. Es así que, al aplicar las ideas de Onsager a las desigualdades de pasividad, Meixner pudo deducir la estructura de las ecuaciones fenomenológicas y las simetrías de los coeficientes de transporte. Esta teoría tiene un punto objetable al contener un término de producción de energía interna.

#### La Termodinámica de Variables Ocultas.

Una manera de describir sistemas en donde la TIL es inaplicable como los mencionados arriba, es mediante la introducción de variables ocultas o internas. Esta idea ha conducido a la formulación conocida como *Termodinámica de Variables Ocultas*, en la cual el conjunto de variables del espacio termodinámico se divide en dos, las variables observables o físicas y las variables ocultas. Las observables son esencialmente el conjunto de variables de equilibrio, mientras que las variables ocultas son un conjunto de variables

que describen adecuadamente los estados de no equilibrio. El significado físico de las variables ocultas no se especifica desde un principio, sino que éstas se definen mediante ecuaciones de evolución de forma tal que respondan a las características del sistema. La restricción impuesta por la Segunda Ley obliga a las funcionales de respuesta a relacionarse estrictamente con las ecuaciones de evolución, y de esto resulta la interpretación física de las variables ocultas. Las ecuaciones de evolución juegan un papel central pues caracterizan la respuesta y por tanto el comportamiento del material bajo consideración [Cuevas, 1989].

### La Termodinámica Racional.

Las críticas a la termodinámica de Onsager, dieron como resultado una teoría alternativa, desarrollada principalmente por Truesdell [1969], llamada *Termodinámica Racional*. La idea fundamental que subyace en esta teoría es que el postulado formal de la segunda ley de la termodinámica es una restricción sobre las ecuaciones constitutivas. La idea ya había sido planteada por Eckart, quien se percató de la importancia de tratar la Segunda Ley como una restricción sobre la forma de las ecuaciones fenomenológicas de manera alternativa a la de deducir la Segunda Ley a partir de leyes menos generales. Mientras Eckart hizo una clara distinción entre el nivel de importancia de la ecuación de Gibbs en contraste con las leyes fenomenológicas, en la termodinámica racional no se hace tal distinción. El motivo de esto reside en una suposición hecha por Coleman y Mizel [Sieniutycz y Salamon, 1990] quienes, citando el análisis de Prigogine de 1949 sobre la ecuación de Boltzmann como una justificación microscópica de la termodinámica lineal, postularon que si la termodinámica de no equilibrio debía considerarse como una rama autónoma de la física de medios continuos, entonces la justificación para el uso de la relación de Gibbs, o de cualquier otra relación termodinámica, debería venir en último término de la teoría macroscópica misma [Lavenda, 1978].

Puesto que la ecuación de Gibbs no se supone válida desde el principio, los potenciales termodinámicos deberán satisfacer relaciones constitutivas similares a las del tensor de esfuerzos y el vector de flujo de calor. Además, sin la ecuación de Gibbs, no puede distinguirse entre las ecuaciones de estado y las leyes fenomenológicas que ligan flujos y fuerzas. De manera que todas estas relaciones son agrupadas bajo la denominación de '*ecuaciones constitutivas*'. La forma final de las ecuaciones constitutivas se determina entonces a partir del enunciado formal de la Segunda Ley llamado la 'desigualdad de

Clausius-Duhem', y de su compatibilidad con las ecuaciones macroscópicas de balance de energía y momento.

La termodinámica racional como su nombre lo indica descansa sobre ciertos principios filosóficos fundamentales. La teoría se formula mediante algunos axiomas básicos que se expresan por medio de las ecuaciones constitutivas [Lavenda, 1978]:

El *axioma de admisibilidad* dice que un proceso termodinámico es admisible si las ecuaciones constitutivas satisfacen la desigualdad de Clausius-Duhem y son consistentes con las ecuaciones macroscópicas de balance de energía y momento. La desigualdad de Clausius-Duhem de la Segunda Ley se puede expresar aquí en la forma:

$$-\left(\dot{f} + s\dot{T}\right) + \sigma_{ik} \nabla u_{ik}^0 - \frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T \geq 0 \quad (4.3)$$

donde  $\mathbf{q}$  es el vector de flujo de calor,  $s$  la entropía volumétrica y  $f$  la energía libre de Helmholtz. Se deduce al eliminar la divergencia del vector de flujo de calor en las ecuaciones de balance para la entropía y la energía interna. La desigualdad de Clausius-Duhem siempre es válida, y es considerada con el rango de ley fundamental de la física.

El *axioma de determinismo* dice que todas las variables dependientes son funcionales de la historia del movimiento y la temperatura. Este axioma generaliza la mecánica del continuo al incluir en ella consideraciones termodinámicas.

El *axioma de equipresencia* asegura que toda variable que aparezca en una ecuación constitutiva bien puede estar presente en todas las demás ecuaciones de un modelo. Según esto, si una variable aparece en una relación constitutiva no hay una razón *a priori* que le impida estar en las demás relaciones. La condición para la presencia o ausencia en las relaciones de una variable constitutiva independiente estará determinada por la desigualdad de Clausius-Duhem.

El *axioma de memoria* sustituye propiamente al concepto de equilibrio local y dice que el comportamiento del sistema al tiempo  $t$  está influido por todos los valores pasados de las variables de estado.

El *axioma de objetividad* requiere que las ecuaciones constitutivas sean invariantes con respecto a todos los movimientos del sistema de referencia.

En esta propuesta, la temperatura y la entropía son variables independientes primarias que no se introducen sobre bases físicas. La distinción entre las variables de estado y las ecuaciones fenomenológicas se pierde, pues los flujos mismos forman parte del conjunto de variables. Los efectos de memoria resultan en una estructura matemática en términos de funcionales en vez

de funciones [Butkov, 1968]. Las ecuaciones de Gibbs pueden deducirse de la teoría por lo que no es necesario postularlas [Jou *et al*, 1993]. La desigualdad de Clausius-Duhem es usada aquí como un criterio de estabilidad en vez de una restricción sobre las relaciones constitutivas, lo que constituye una interpretación peculiar de la Segunda Ley [Lavenda, 1978].

A pesar de su riguroso marco matemático, la termodinámica racional también ha sido materia de fuertes cuestionamientos. Uno de ellos es la carencia de una definición para la temperatura y para la entropía, incluso esta última cantidad no puede ser única al surgir de una desigualdad. Existen dudas sobre la posibilidad de determinar experimentalmente las funcionales que resultan de la teoría. Además, como en la TIL, algunas relaciones constitutivas llevan a paradojas físicas como por ejemplo, a velocidades infinitas de propagación, si bien esto último se puede resolver suponiendo que el flujo de calor es una funcional de la historia completa del gradiente de temperatura.

El principio de equipresencia de la teoría racional puede ser aplicado en extensiones de la teoría de Onsager. Por ejemplo, tomando como base este principio, el flujo de difusión de masa presente en la ley de Fick puede también aparecer en la ecuación de Gibbs. Lo mismo puede decirse del flujo de calor de la ley de Fourier. Esto ha sido demostrado para flujos difusivos de masa, para flujos difusivos de calor, para flujos difusivos de entropía, y, en el marco de la termodinámica irreversible extendida para flujos difusivos de calor, masa y momento [Jou *et al*, 1993].

Müller, quien ha señalado los problemas en la medición de una temperatura de no equilibrio, propuso una versión de la teoría racional que trabaja con un concepto de temperatura independiente de un termómetro que la mida. Introduce una temperatura empírica  $\theta$  (no necesariamente medida en una situación de equilibrio) y una función universal  $\Gamma(\theta, d\theta/dt)$ . En el equilibrio,  $\Gamma$  es igual al inverso de la temperatura absoluta  $T$ . Müller supone que la ecuación de balance de entropía de la teoría de Onsager debe sustituirse por la siguiente desigualdad:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{j}_s \geq 0 \quad (4.4)$$

que contiene el flujo de entropía  $\mathbf{j}_s$ , que debe describirse mediante una ecuación constitutiva. Este flujo de entropía obedece además la fórmula

$$\mathbf{j}_s = \Gamma(\theta, \dot{\theta}) \mathbf{q} \quad (4.5)$$

siendo  $\Gamma$  el inverso de la temperatura sólo en el equilibrio. Esta teoría lleva a una velocidad de propagación finita cuando se supone que  $\partial u / \partial \dot{\theta}$  se anula.

Desde el punto de vista del principio de equipresencia, han surgido críticas pues no es claro que se justifique físicamente el papel de  $d\theta/dt$  como una variable independiente extra, y por tanto hay dudas acerca de la posibilidad de una función  $\Gamma$  con carácter universal [Sieniutycz y Salamon, 1990]. Sin embargo, la idea del flujo de entropía descrito por una ecuación constitutiva se ha mantenido en posteriores propuestas de Müller y en los trabajos de otros investigadores hasta culminar en la teoría llamada *Termodinámica Irreversible Extendida* (TIE). En la TIE la variable independiente  $d\theta/dt$  es reemplazada por el flujo de calor  $J_q$  [Jon *et al*, 1993] abandonando el papel clásico de  $J_q$  como una variable de estado. En el caso más general todos los flujos difusivos de calor, masa y momento constituyen variables independientes extra.

### La Termodinámica Irreversible Extendida.

La Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) recibe este nombre porque su objetivo principal es extender la termodinámica irreversible lineal al régimen no lineal, es decir, más allá del equilibrio local. Existen diferentes versiones de esta teoría, sin que ninguna de ellas haya alcanzado hasta ahora resultados totalmente satisfactorios.

Como se ha señalado en el anterior capítulo, en la teoría de Onsager la entropía local era una función de las densidades conservadas localmente. En la TIE se mantiene esta misma idea y se busca describir el sistema por medio de variables adicionales [Lopez de Haro *et al*, 1993]. Inmediatamente surge la cuestión de cuáles son las variables más adecuadas para ampliar el espacio de estados. Grad en 1949 fue el primero que mostró que el flujo de calor y el tensor de esfuerzos eran candidatos apropiados para ser considerados variables independientes. Müller en 1967 siguiendo esta propuesta, sugirió un nuevo espacio de estados, el espacio  $G$ , que incluyera a los flujos modificando con esto a la hipótesis de equilibrio local. A estas nuevas variables independientes se les llamó *variables no conservadas o variables rápidas*. La función que resulta de estas modificaciones, denotada por  $\eta$ , ya no puede considerarse como la entropía local del sistema, pero puede verse como un *potencial termodinámico de no equilibrio* o como una *entropía generalizada* que se reduce a la entropía local de la TIL cuando las variables no conservadas se vuelven irrelevantes para describir los estados del sistema.

La sugerencia de Grad y Müller de considerar en la TIE a los flujos como variables termodinámicas de estado parece ser la única alternativa práctica hasta ahora a pesar de las dificultades conceptuales que esta suposición conlleva, pues en la teoría lineal las variables termodinámicas representan

físicamente las constricciones internas que caracterizan al sistema mismo, mientras que los flujos son la respuesta del sistema a la acción de fuerzas generalizadas [García-Colín, 1990b].

Como ya se ha mencionado, la idea básica de la TIE es ampliar el espacio termodinámico requerido para la descripción de un sistema respecto al espacio usual de la TIL. El nuevo espacio  $G$  de variables de estado se subdivide en dos subconjuntos de forma tal que  $G = CUR$ , donde  $C$  representa el conjunto de densidades conservadas locales y  $R$  es conjunto de las nuevas variables no conservadas. El conjunto de variables conservadas depende de las leyes de conservación relevantes para el problema ( *v.g.* masa, momento, energía) y están previamente definidas como en la TIL, mientras que el número y la naturaleza de las variables  $R$  no conservadas se elige de acuerdo a las características del sistema en particular y de los estados de no equilibrio que se deseen describir, así como de la versión de la TIE que se haya escogido. De acuerdo con esto, en tanto que las ecuaciones de evolución temporal para las variables conservadas se conocen, las ecuaciones de evolución temporal para las variables  $R$  deben deducirse de la teoría.

### Las distintas formulaciones de la TIE y la escuela mexicana.

La TIE puede formularse mediante dos axiomas básicos [Lopez de Haro *et al*, 1993], a saber:

1) Existe una funcional continua  $\eta(G)$  que se comporta como un potencial termodinámico de no equilibrio, y cuya evolución temporal está gobernada por una ecuación de Gibbs generalizada. La TIE, como cualquier teoría fenomenológica de los procesos irreversibles, busca obtener un conjunto cerrado de ecuaciones que determinen la evolución temporal de las variables independientes  $G$  que describen los estados del sistema [Cuevas, 1989]. En particular las ecuaciones de estado generalizadas con respecto a las variables  $C$  se reducen en su límite a las expresiones de equilibrio local, cuando el subconjunto  $R$  se vuelve irrelevante para describir el sistema. De esta manera, aunque la función  $\eta$  no es directamente la entropía relacionada con el estado de no equilibrio, sí es posible identificarla como una extensión del potencial termodinámico de la TIL más allá del equilibrio local, o como una entropía generalizada.

2) La funcional de la entropía generalizada  $\eta$  satisface una ecuación de balance de la forma:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\eta + \sigma_\eta, \quad (4.6)$$

donde  $\rho$  es la densidad de masa del sistema,  $J_\eta$  y  $\sigma_\eta$  son respectivamente el flujo y la producción de entropía generalizados. Puesto que las derivadas temporales de las variables  $G$  no se conocen, es necesario hacer este postulado adicional.

La interpretación física de los términos que aparecen en la ecuación de balance es un punto de partida para distintas formulaciones de la TIE. Una de estas versiones conocida como la *escuela de Lieja-Barcelona* [Jou *et al*, 1993] interpreta al potencial termodinámico de no equilibrio  $\eta$  como la entropía del sistema y a  $\sigma_\eta$  como la producción de entropía, cantidad esta última que asocian con la segunda ley de la termodinámica al postular *a priori* la propiedad  $\sigma_\eta \geq 0$ , lo que pretendería ser una generalización de la ley del incremento de entropía. Sin embargo, la necesidad de un carácter semipositivo *definido* para  $\sigma_\eta$  ha sido cuestionada, pues, de manera alternativa, es posible construir la función  $\eta$  y luego interpretar físicamente su comportamiento dentro de la teoría [García-Colín y Rodríguez, 1988], de forma análoga a las condiciones bajo las que la función  $H$  se liga a la entropía en la teoría cinética de gases [Jaynes, 1965]. Otra formulación de la TIE conocida como la *escuela Mexicana* [García-Colín, 1990b; García-Colín y Rodríguez, 1988; López de Haro *et al*, 1993] adopta este último punto de vista más cauteloso considerando que no es posible demostrar la validez general de la propiedad semipositiva de  $\sigma_\eta$  -ni aun en la TIL-. Además, recientemente se ha mostrado que la condición  $\sigma \geq 0$ , no es completamente adecuada en algunas situaciones de no-equilibrio [Evans *et al*, 1993]. Esta es probablemente la diferencia física más importante entre la formulación mexicana de la TIE y otras versiones.

En la escuela mexicana de la TIE es posible interpretar a  $\eta$  como la entropía, de la forma en que lo hacen Shannon y Jaynes en la teoría de la información [Vasconcellos *et al*, 1991; del Río y García-Colín, 1993]. Para cualquier proceso de no equilibrio en el cual el sistema evolucione desde un estado de equilibrio inicial hasta otro estado de equilibrio final, el cambio *global* de  $\eta$  resultará positivo, consistentemente con la segunda ley de la termodinámica. No obstante, en la elección del término de producción  $\sigma_\eta$ , está implicado un importante contenido físico de  $\eta$  como se verá más adelante.

Otro tema de discusión entre las distintas versiones de la TIE relacionado con el anterior, es el referente a las ecuaciones de evolución temporal de las variables no conservadas. Un acierto de la escuela mexicana es que el flujo de  $\eta$ ,  $J_\eta$ , se construye como el vector más general posible en el espacio termodinámico de la TIE, y luego se deducen las ecuaciones de evolución de las variables no conservadas obteniéndose así como un resultado natural de la teoría. Mientras que alternativamente, tanto la escuela de Lieja-Barcelona

como la *escuela Alemana* de Müller, después de definir el carácter semipositivo de  $\sigma_\eta$ , construyen  $J_\eta$  de manera que satisfaga esa severa condición, lo cual trae consecuencias para la forma final de las ecuaciones de evolución temporal de las variables no conservadas y para la evolución temporal del sistema global que, en opinión de algunos investigadores, sólo podrían sostenerse dentro del rango de validez de la TIL [Lopez de Haro *et al*, 1993]. Un requisito de las distintas versiones de la TIE, es que las ecuaciones de evolución se reduzcan a las ecuaciones constitutivas de la TIL cuando los tiempos de relajamiento tienden a cero [Jon *et al*, 1993; Cuevas, 1989]. Esto representa una compatibilidad de ambas teorías que no puede soslayarse dado que la TIE pretende ser una generalización de la TIL.

Las consecuencias de no imponer desde el inicio la condición  $\sigma \geq 0$  son de un gran interés físico. Se implica con esto la posibilidad que en alguna porción del sistema exista una producción negativa de la funcional  $\eta$ , mientras que en otra porción la producción sea positiva de forma que, globalmente, la integral volumétrica de  $\sigma_\eta$  sobre toda la región del espacio sea positiva definida de acuerdo con la Segunda Ley, la cual podría escribirse en esta formulación como:

$$\int_V \sigma_\eta dV \geq 0 \quad (4.7)$$

donde  $V$  es el volumen total de la región considerada. Se han suscitado críticas a la versión mexicana debido a este punto, pues para algunos investigadores una producción negativa de  $\eta$  constituiría una violación del principio de incremento de entropía. Algunos, al identificar a  $\eta$  como una entropía generalizada, argumentan que podrían escogerse *ad hoc* regiones del espacio con producción de entropía negativa lo que parecería introducir además un elemento 'subjetivo' en la medición de los cambios de entropía que diera como resultado un decremento en la entropía de un sistema. La ecuación (4.7) Sin embargo no es clara cuál debe ser la interpretación física de la funcional  $\eta$  aun cuando su correspondencia con la entropía de Shannon-Jaynes como una medida de la información puede ser satisfactoria. De cualquier manera la carencia de evidencia experimental respectiva a esta cuestión dificulta su elucidación. Aquí vale la pena mencionar que, últimamente, se han hecho simulaciones sobre microestados de equilibrio que violarían la Segunda Ley [Evans *et al*, 1993; Evans y Searles 1994], en este último trabajo, además, se da una explicación sobre la dificultad para encontrar experimentalmente dichas violaciones.

En tiempos recientes [Vázquez *et al*, 1995], se ha propuesto una condición para la producción local  $\sigma_\eta$  del potencial  $\eta$  para el caso del flujo de calor en

un sólido rígido:

$$\partial\sigma/\partial I \geq 0, \quad (4.8)$$

donde, si  $\mathbf{q}$  es el flujo de calor,  $I = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}$ . Esta condición puede verse como una forma local de la segunda ley (en vez de  $\sigma \geq 0$ ) que, unida a la condición global (4.7), pueden constituir una expresión de la segunda ley para el caso del sólido rígido lejos del equilibrio. El formalismo usado en la deducción de la condición (4.8) permite que, en principio, pueda haber situaciones donde la producción de entropía local sea negativa.

La pregunta que aquí surge es si esta posibilidad de la producción negativa de  $\eta$ , vista como la entropía local, implica una violación de la segunda ley. De hecho, desde 1965 Prigogine y Glansdorff sugirieron la posibilidad de una producción negativa de entropía local en su estudio de sistemas fuera de equilibrio mediante el potencial local. En ese trabajo no suponen de antemano el signo de la producción de entropía [Prigogine, 1980].

Otra característica peculiar de la escuela mexicana es que, además de los dos axiomas básicos, se agregan una hipótesis de cerradura y un criterio de orden. La metodología empleada en la formulación mexicana de la TIE comienza por construir las ecuaciones de estado generalizadas, derivadas parciales de  $\eta$  con respecto a las variables  $G$ , las cuales no están de antemano especificadas. Lo mismo sucede con las cantidades  $\mathbf{J}_\eta$  y  $\sigma_\eta$  de la ecuación de balance (4.6). Pero tanto  $\mathbf{J}_\eta$  como las derivadas parciales de  $\eta$  son funciones de las variables  $G$ , y por consiguiente pueden construirse mediante los llamados teoremas de representación del álgebra lineal [Jon *et al*, 1993; García-Colín *et al*, 1982]. Estos permiten obtener el tensor más general que pueda construirse con el conjunto de tensores independientes del espacio termodinámico, asegurando con esto propiedades adecuadas de transformación de las cantidades. En cuanto a la construcción de  $\sigma_\eta$ , mientras el flujo  $\mathbf{J}_\eta$  sólo es función de las variables  $G$ , la producción  $\sigma_\eta$  puede contener parámetros adicionales que sean relevantes para la descripción de los estados de no equilibrio del sistema pues, como se observa de (4.6),  $\sigma_\eta$  es resultado de las derivaciones temporal de  $\eta$  y espacial de  $\mathbf{J}_\eta$ , respectivamente (el llamado espacio tangente). Esto es la llamada *hipótesis de cerradura* [Rodríguez y López de Haro, 1989], suposición característica de la versión mexicana de la TIE y de gran importancia para las consecuencias principales de la teoría, en particular para hacerla compatible con la teoría cinética [del Río y López de Haro, 1990].

## 4.4 Comentario.

En este capítulo hemos mencionado someramente algunas de las teorías más importantes que intentan extender los alcances de la TIL al régimen no lineal, es decir, a los fenómenos alejados del equilibrio. Ninguna de estas propuestas ha logrado un éxito completo, y no existe un acuerdo general para el tratamiento de los problemas ni aun dentro de una misma teoría, como, por ejemplo, hemos visto que sucede en el caso de la TIE y sus distintas versiones.

En relación con la TIE y una posible extensión de la segunda ley de la termodinámica, es importante destacar que en la versión mexicana se implica la posibilidad de producción de entropía negativa del potencial  $\eta$ , que representa, en ciertos casos límite particulares, todas las propiedades de la función entropía. Sin embargo, como ya hemos comentado, aún no es claro el significado físico de este potencial, por lo que no se puede hablar de una violación de la Segunda Ley cuando su extensión no es completa. Si se quiere interpretar directamente al potencial  $\eta$  como una 'entropía local' en el sentido de la TIL, lo cual es algo aventurado, una producción negativa de entropía local podría considerarse como una violación de la hipótesis  $\sigma \geq 0$ , que es una extensión de la Segunda Ley para el caso de la TIL, y requeriría de apoyarse en evidencia experimental, que prácticamente no existe.

Desde el punto de vista realista, en la versión mexicana de la TIE la dependencia del volumen al medir la producción de  $\eta$  introduce un elemento de subjetividad en el análisis, ya que el signo de  $\sigma_\eta$  depende de la manera particular en que el observador elige su volumen de control.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Es interesante especular sobre la clase de sistemas que podrían tener una producción de entropía local negativa. Desde luego, un sistema clásico que parecería un candidato para esto es el refrigerador. Pero un breve análisis indica que el refrigerador no podría tener de ninguna manera esta característica, ya que lo negativo en este sistema es el flujo de entropía, mientras que la producción de entropía permanece positiva. Otro candidato sería un ser vivo. Es opinión casi general entre los especialistas, que el bagaje de leyes físicas y químicas de que se dispone en la actualidad es insuficiente para lograr una interpretación satisfactoria de la vida [Brillouin, 1949]. Un ser vivo es un sistema abierto en el cual ocurren procesos irreversibles; la entropía de un organismo vivo es una noción que por ahora carece de significado. Pero éste es un sistema que puede prestarse en el futuro a ser analizado por una teoría termodinámica de sistemas alejados del equilibrio. Sobre la posibilidad de extender la Segunda Ley a los sistemas biológicos (e incluso a los sociológicos), Prigogine [1980] ha observado lo siguiente: la Segunda Ley, desde el punto de vista clásico, expresa el incremento de desorden molecular y, como lo ha mostrado Boltzmann, el equilibrio termodinámico corresponde al estado de máxima probabilidad; sin embargo, en biología (y en sociología) el significado básico de evolución es precisamente el opuesto, pues se refiere a transformaciones espontáneas hacia niveles de mayor organización, y por consiguiente, de menor probabilidad.

## Capítulo 5

# ENTROPÍA Y OBJETIVIDAD.

### 5.1 Introducción.

La idea de que la entropía puede ser una cantidad no completamente objetiva ha estado en la mente de muchos investigadores del tema casi desde que surgió el concepto de entropía a partir del análisis de los motores de vapor. Es posible encontrar comentarios en esta dirección en escritos de Maxwell, Boltzmann y Gibbs hasta que, ya en nuestra época, la moderna teoría de la información ha venido a reforzar explícitamente la concepción de entropía como una medida de la 'carencia de conocimiento' de un sistema. Algunos partiendo de esta idea han llegado a concluir que la subjetividad esta conectada con el 'conocimiento incompleto', y por tanto a la entropía.

En las notas de su libro "Principios elementales de Mecánica Estadística", Gibbs asocia la probabilidad a un 'conocimiento imperfecto'. Gibbs consideraba aquí que los experimentos termodinámicos se hacen sobre cuerpos cuyos estados "son ciertamente desconocidos de manera exacta para nosotros". Tolman [1989] en su "Principios de Mecánica Estadística" parece compartir dicho punto de vista, como adelante veremos. En 1930, G. N. Lewis directamente dijo: "La ganancia de entropía siempre significa pérdida de información, y nada más. Es un concepto subjetivo, pero podemos expresarlo en su forma menos subjetiva, como sigue. Si, sobre una página, leemos la descripción de un sistema fisicoquímico, junto a ciertos datos que nos ayuden a especificar el sistema, la entropía del sistema está determinada por estas especificaciones. Si algunos de estos datos esenciales se borran, la entropía se hará mayor; si algunos datos esenciales se agregan, la entropía decrecerá" [Denbigh, 1990]. Expresiones de la misma concepción pueden encontrarse en Born, Reichenbach [1988], Brillouin [1951], y otros. Por ejemplo, para Born "la irreversibilidad es una consecuencia de la introducción explícita de

ignorancia dentro de las leyes fundamentales”.

Como mencionamos en la introducción general de este trabajo, podemos distinguir aquí entre dos sentidos de la palabra ‘objetividad’. En un sentido débil, la objetividad se refiere a enunciados de ‘acuerdo público’ entre los miembros de una comunidad, lo que en filosofía se llamaría ‘intersubjetividad’. En un sentido fuerte, que es el más empleado en ciencia, la objetividad se refiere a enunciados sobre cosas que existen, sobre eventos que ocurren *independientemente* de la percepción humana, sobre hechos del mundo externo. Asimismo, la subjetividad en un sentido fuerte se referiría a enunciados sobre cosas y eventos dependientes del sujeto de la percepción, sin una correspondencia necesaria con un mundo externo. Este sentido fuerte de objetividad y subjetividad es el usado en la concepción de la ciencia que defiende el llamado ‘realismo’ -en particular el ‘realismo científico’-. En oposición a esta postura puede adoptarse una interpretación ‘antirrealista’ de la ciencia que cuestionaría la independencia total del mundo y del sujeto del conocimiento.

A lo largo de todo este trabajo, y en la discusión inmediata siguiente, se ha usado y se usará este sentido realista de ‘objetividad’ y de ‘subjetividad’, por ser el empleado por la mayoría de los científicos -aunque no siempre críticamente ni de manera explícita-. Es particularmente interesante ver cómo este asunto se relaciona estrechamente con las interpretaciones realista y antirrealista de la ciencia, tema que estará permanentemente implícito a lo largo de toda la discusión de este capítulo. Para finalizar, ilustraremos en la última sección el problema de la objetividad del conocimiento a la luz de una concepción antirrealista.

Adelantemos por el momento la observación de que ni el sentido realista ni el antirrealista de subjetividad se relacionan necesariamente con la noción de conocimiento incompleto. Los estados de hechos del mundo bien pueden ser desconocidos, o conocidos de manera ‘imperfecta’ en la acepción de Gibbs, sin que por ello se implique necesariamente la subjetividad del conocimiento.

## **5.2 Entropía y Objetividad en el Realismo.**

### **La entropía termostática.**

A continuación daremos algunos argumentos, primeramente a favor, y posteriormente en contra, de la objetividad de la entropía termostática desde una perspectiva realista de la ciencia.

Como se mencionó en el primer capítulo, Clausius consideró la entropía como una medida de la ‘capacidad de cambio’ de un cuerpo. Esto podría

verse -siempre desde una perspectiva realista- como una propiedad objetiva de un cuerpo dadas ciertas circunstancias específicas. De la ecuación de transferencia reversible de calor:

$$S_B - S_A = \left( \int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{rev}, \quad (5.1)$$

es posible obtener el cambio de la entropía  $S_B - S_A$ , que ocurre entre los estados  $A$  y  $B$  a lo largo de una trayectoria reversible. La entropía podría verse entonces como una cantidad objetiva, siempre que se consideren cantidades objetivas la temperatura y el calor transferido al sistema en cada punto de la trayectoria reversible. Pero para esto se precisa adoptar un criterio mínimo para reconocer cuándo una cantidad es objetiva. De manera tentativa, podemos apuntar un criterio provisional que cualquier persona aceptaría: estas cantidades serían objetivas al ser observables, susceptibles de medición y con valores bien definidos y reproducibles. Como hemos visto anteriormente, hay casos de no-equilibrio, como el del movimiento turbulento de un fluido, en que estas últimas cantidades pueden ser ambiguas, en el sentido de que sus valores pueden no estar bien definidos en cada punto del sistema, pero esto no sería indicativo necesariamente de subjetividad en el sentido mencionado arriba, sino que podría sólo señalar información incompleta, para la cual se requeriría adoptar otros métodos distintos de cálculo. Otro argumento similar al pasado a favor de la objetividad de la entropía puede basarse en la ecuación de Gibbs (1.22):

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.2)$$

puesto que es viable calcular a la entropía objetivamente de esta ecuación, a partir de considerar objetivas las cantidades  $U$ ,  $V$ , y las  $n_i$ .

Por otra parte, a lo largo de este trabajo se han dado varios argumentos en contra de la objetividad de la entropía, a manera de resumen comentaremos algunos, con sus posibles respuestas.

Grad, Jaynes, y otros autores han señalado que puede haber varias elecciones para la entropía termodinámica. Según Grad, hay casos en que la función entropía de un sistema dado no está definida de manera única, pues esto depende de las variables que se consideran relevantes para describir al sistema. En consecuencia, para un mismo fenómeno, es posible obtener dos o más valores diferentes de la entropía. Jaynes señala además, que un mismo sistema físico puede corresponder a muchos diferentes sistemas termodinámicos, de acuerdo a la elección de las variables que se usen para

describir su estado. Y continúa diciendo: "Según esto, vemos que la entropía es un concepto antropomórfico, no sólo en el bien conocido sentido estadístico que mide la extensión de la ignorancia humana con respecto al microestado. Aun a nivel puramente fenomenológico la entropía es un concepto antropomórfico. Pues es una propiedad, no del sistema físico, sino de los experimentos particulares que usted o yo elijamos realizar sobre él" [Jaynes, 1965]. En otras palabras, la entropía es una propiedad del sistema termodinámico según éste se haya definido previamente, es una propiedad de las variables requeridas para especificar el sistema físico bajo las condiciones del experimento particular; pero no es una propiedad inherente al sistema físico. Jaynes atribuye explícitamente esta circunstancia a la subjetividad del concepto de entropía. Pero, desde la otra perspectiva, el hecho también podría atribuirse simplemente, a las dificultades para lograr buenas descripciones del sistema en cuestión. Mientras más precisa fuera la descripción del sistema bajo estudio, la correcta elección de las variables termodinámicas proporcionaría un cada vez más correcto valor de la entropía real del sistema físico. Sin embargo, el señalamiento de Jaynes hace plausible el cuestionamiento siguiente: *¿tiene sentido hablar de una entropía inherente al sistema cuando el sistema mismo se define con base en la manera en que el observador interactúa con él?*

Hobson [1971] por el contrario, en vez de hablar de la entropía del sistema físico prefiere hablar de la 'entropía de los datos'. Y a partir de esto argumenta que lo señalado por Jaynes no vuelve subjetiva a la entropía, ya que ésta es una cantidad observable que está determinada por datos observables, como la energía, el volumen y la composición química. Es entonces una cantidad relativa, no al observador, sino a los datos del observador, y por tanto objetiva.

Grad ha notado también, que puede haber cambios en la entropía estimada de un sistema "cuando alguna faceta relevante del problema a tratar ha cambiado, aunque sólo sea en la mente del observador" [Denbigh, 1990]. A partir del uso de la Tercera Ley puede haber cambios en los puntos de entropía cero y en los demás valores tabulados cuando se consideran nuevos factores. Para los defensores de la objetividad realista, esto tampoco parece ser más indicativo de subjetividad que en otros casos de cambio de valores de otras cantidades físicas al considerarse nuevas facetas antes ignoradas.

### **La entropía en la mecánica estadística.**

Como hemos visto en el capítulo dos, la entropía puede interpretarse también a la luz de la mecánica estadística. Existen varias cantidades es-

tadísticas cuyo comportamiento se asemeja al de la entropía termodinámica. Gibbs llama a estas cantidades 'entropías análogas', para reservar el término 'entropía' al empleado por Clausius en la termodinámica clásica. Como ya se ha mostrado en el capítulo dos, las distintas entropías análogas, por ejemplo, las funciones  $H_B$  y  $H_G$ , difieren unas de otras en ciertos aspectos. Algunas de ellas pueden mantenerse constantes o no ser completamente aditivas durante procesos adiabáticos irreversibles. Es todavía un problema abierto si la entropía termodinámica puede reducirse completamente a alguna de estas entropías análogas [Jaynes, 1965; Lebowitz 1993a, 1993b].

Los fundadores de la mecánica estadística creían que la termodinámica debía explicarse en términos de una teoría más fundamental, la mecánica. En lo que va del presente siglo, la opinión general es que el desarrollo de la mecánica estadística ha dado como resultado tanto un entendimiento más profundo de la termodinámica como la solución de problemas antes intratables.

Puesto que es imposible conocer con precisión el estado mecánico de sistemas que contengan muchas partículas, en su estudio es necesario usar la teoría de la probabilidad. Pero la clase de probabilidades usadas en mecánica estadística no son necesariamente probabilidades subjetivas -es decir, sobre creencias individuales acerca de la ocurrencia de eventos únicos-. En la literatura sobre la mecánica estadística es posible reducir las propuestas de interpretación para la probabilidad en dos clases principales [Dougherty, 1993]. En la primera, la interpretación objetiva realista, que es también la más ortodoxa, la probabilidad es vista como una propiedad inherente al objeto de la observación; la cual es susceptible de medirse a través de realizar muchas repeticiones de una observación y tomar luego una media, esta es una interpretación frecuencial de la probabilidad. En la segunda, la interpretación subjetiva realista, la probabilidad es concebida como una creencia, con un cierto grado de certidumbre, que el observador tiene sobre la ocurrencia de un evento único; la estimación de la probabilidad depende de la información disponible, y puede modificarse como consecuencia de información adicional. La información misma adquiere un carácter cuantitativo, en la teoría de la información, mediante la llamada 'entropía de la información', que comentaremos más adelante.

Desde la segunda interpretación, entonces, la entropía es una medida de la falta de información sobre el microestado preciso prevaleciente en un instante de tiempo dado. Para especificar el estado microscópico de un sistema en cuestión, se requiere expresar la entropía, así como otras propiedades macroscópicas, en función de otras variables macroscópicas; pero además es

necesario en el caso de la mecánica estadística, hacer otras suposiciones sobre la mecánica molecular, y otras más de tipo estadístico. Jaynes [1965] utiliza la palabra 'información' en un sentido subjetivo, como una medida de 'nuestro grado de ignorancia en relación al desconocido verdadero microestado'. Introduce un elemento de conocimiento humano en el concepto de entropía, que algunos juzgan innecesario [Denbigh, 1990].

Un ejemplo de una interpretación 'subjetiva' de la entropía se obtiene cuando se aplica el método llamado 'granulamiento grueso'. En el capítulo dos mencionamos que Gibbs propuso un análogo de la entropía de la forma (2.33):

$$H_G = \int f_N \log f_N d\tau, \quad (5.3)$$

y llegó a un principio de entropía máxima al mostrar que  $H_G$  es un mínimo cuando  $f_N$  es la función de densidad de equilibrio, ecuación (2.35),  $f_N = f_N^{(0)} \equiv \exp[\beta(L - E)]$ , para una misma energía media ( $E$ ) del ensamble. Por consiguiente, una consecuencia del teorema de Liouville es que el análogo de la entropía  $H_G$  permanece constante durante un proceso irreversible con energía media constante, es decir,  $dH_G/dt$  es nula. Y, por consiguiente,  $H_G$  no describe convenientemente el proceso irreversible pues es constante en el tiempo. Surgió entonces el problema de construir un análogo modificado que fuera creciente para un proceso irreversible. Boltzmann ya había usado a la teoría cinética con este fin, pero su teorema  $H$  sólo era aplicable a gases diluidos, y requería además hacer algunas suposiciones cuestionables, como la del caos molecular. Para tratar este problema, Gibbs, Ehrenfest, y otros, desarrollaron el método del 'granulamiento grueso', que ya hemos mencionado. La necesidad de proponer un análogo de la entropía que explique satisfactoriamente la irreversibilidad introduce un elemento subjetivo en la discusión puesto que las dimensiones del grano grueso se escogen arbitrariamente.

Tolman define el granulamiento grueso como sigue: "Consideramos que hacemos observaciones de precisión sólo limitada...Definimos la probabilidad de granulamiento grueso para un estado, como el promedio de las probabilidades de grano-fino tomadas sobre estados circundantes de propiedades aproximadamente idénticas" [Tolman, 1989]. Algunos autores han visto tal procedimiento como demasiado embrollado, y han buscado otros métodos para demostrar la irreversibilidad independientemente de la termodinámica; al menos hasta que no se demuestre que el método no implica subjetividad. No obstante el método de granulamiento grueso es actualmente el método estándar de aproximación. Recientemente, para evitar esta posible subjetividad, se han propuesto definiciones unívocas del granulamiento grueso en

términos de la información macroscópica del observador [García-Colín, 1992; Vasconcellos *et al*, 1991]. Tolman concluye diciendo: "parece más clarificante enfatizar que la entropía puede verse como una cantidad que es termodinámicamente *definida*...y estadísticamente *interpretada*." Para Tolman, entonces, el concepto de entropía debe entenderse únicamente en la versión de la termodinámica clásica, y la mecánica estadística no proporciona más que una interpretación de la entropía posiblemente falible [Denbigh, 1990].

### La entropía en la teoría de la información.

Como ya hemos mencionado anteriormente, el punto de vista de que la entropía es una medida de la 'ignorancia' o de la falta de información con respecto a un sistema termodinámico ha tenido un buen soporte en la teoría de la información. Sin embargo, se ha cuestionado la identificación de la función información con la función entropía de la termodinámica.

La teoría de la información trata de los problemas de la comunicación. Todo sistema de comunicación sufre de interferencias aleatorias, o ruido. El propósito de la teoría de la información es mostrar cómo se selecciona un mensaje en el extremo receptor en medio de todo el ruido. Las bases de la teoría fueron establecidas en 1949 por Claude Shannon y Warren Weaver. En sus planteamientos iniciales, la información podía consistir en una serie de símbolos o letras desprovistas absolutamente de significado. Su única importancia técnica era que podía ser cifrada, transmitida, seleccionada y descifrada. Shannon propuso una definición puramente matemática de la información para cualquier distribución de probabilidad dentro de un sistema -ecuación (2.37)-. Se puede utilizar esta definición para calcular la probabilidad de obtener información en medio de la interferencia.

Consideremos una serie de  $s$  símbolos, como por ejemplo las letras del alfabeto, Shannon mostró que, mientras cada símbolo ocurra independientemente de los previos, la 'información media' por símbolo,  $\langle I \rangle$ , puede describirse convenientemente por la función  $\langle I \rangle = -\sum_i P_i \log P_i$ , donde la sumatoria es sobre los  $s$  símbolos y  $P_i$  se refiere a sus probabilidades de ocurrencia<sup>1</sup>. Shannon dejó claro el uso de la palabra 'información' como una medida útil para la incertidumbre existente antes de encontrar la secuencia. Pero la información de Shannon no parece tener una relación directa con el concepto de 'significado'. La función información de una secuencia de símbolos con significado tendrá el mismo valor que el de cualquier secuencia alternativa sin significado de los mismos símbolos.

<sup>1</sup>Si la secuencia es una oración con significado, los símbolos sucesivos no serían independientes y, en ese caso, necesitarían usarse en la fórmula probabilidades condicionales.

La fórmula de Shannon para la información se parece a la de la entropía en la mecánica estadística. Por esto se ha llegado a concluir que existe una relación directa entre los dos conceptos. Una consecuencia de ello es la técnica conocida como el formalismo de la entropía máxima, 'maxent', una técnica potente para encontrar información en medio de interferencia. La misma esencia del ruido es el azar, que contrasta con la naturaleza organizada de la información. Por consiguiente, es posible decir que cuanto mayor sea la información en un mensaje, más baja es la entropía. En interpretaciones subjetivas de la entropía, como la de Jaynes, la entropía de la información se toma como medida de nuestra ignorancia de fenómenos más detallados por debajo de la escala de observación: el equivalente del punto de corte entre lo reversible y lo irreversible. La información misma se define como el negativo de la entropía, a veces llamada 'negentropía' [Brillouin, 1951].

La teoría de la información ha sido muy exitosa para analizar los problemas de ingeniería de los sistemas de comunicación. Sin embargo, para quienes defienden la objetividad de la entropía, las cercanas analogías entre los conceptos de información y entropía no implican que estos conceptos sean necesariamente equivalentes. Algunos autores consideran desafortunada la relación entre estas nociones [Dougherty, 1993].<sup>2</sup>

Con frecuencia se argumenta que la teoría de la información no supone necesariamente una defensa del granulamiento grueso y del subjetivismo. En el método del maxent no se propone un granulamiento grueso; en vez de hacer una partición arbitraria, se toma todo el sistema como si fuera una 'caja negra', de la cual se ignoran los detalles. En relación con el punto de corte que implica la concepción subjetiva realista de la irreversibilidad, Prigogine y Stengers escribieron: "La irreversibilidad, o es verdad a todos los niveles, o no lo es en ninguno: no puede surgir como de la nada yendo de un nivel a otro" [Prigogine y Stengers, 1984]. Investigaciones del mismo Prigogine y de otros especialistas han mostrado que los procesos irreversibles que ocurren lejos del equilibrio generan organización macroscópica. En particular, representan un papel esencial en muchos procesos biológicos necesarios para la existencia y el mantenimiento de la vida. Si el argumento realista del granulamiento grueso subjetivo, o de la teoría de la información subjetiva, es correcto, deberemos aceptar que todo esto es ilusorio. Se llegaría a la conclusión de que los procesos macroscópicos, al ser manifiestamente irreversibles según observamos,

---

<sup>2</sup>Según parece, Shannon decidió llamar 'entropía' a su función de información o de incertidumbre sólo debido a una sugerencia de John von Neumann, quien se dice que le dijo: "Le dará una gran ventaja en los debates porque nadie, realmente, sabe lo que es la entropía".

y al depender la observación del funcionamiento de nuestros cerebros, son realmente sólo el resultado de nuestras aproximaciones.

Se ha señalado anteriormente que el potencial  $\eta$  de la TIE es un concepto muy cercano al de la entropía en la teoría de la información de Shannon. En este trabajo hemos mostrado que la relación entre el observador y el objeto de estudio (sistema termodinámico) en la definición del volumen de control, queda manifiesta al hacer depender la  $\sigma_\eta$  del volumen de medición. Desde la visión realista, esto implica introducir subjetividad en el análisis, pues el volumen, y por tanto la  $\sigma_\eta$  depende de la forma en que el observador define el sistema de estudio.

### 5.3 Comentario.

En general, podemos concluir que, desde la perspectiva realista, la tesis de la subjetividad en relación a la entropía, no está satisfactoriamente demostrada. Lo cual también significa que, de ninguna manera, puede hablarse de que la entropía pueda ser apreciada sin problemas como un concepto totalmente objetivo, con referente real en un mundo físico independiente del observador. A pesar de los argumentos en contra, permanece vigente el penetrante razonamiento de Jaynes sobre la subjetividad de la entropía con base en la distinción entre sistemas físicos -que podrían también ser llamados sistemas reales- y sistemas termodinámicos, que son representaciones del sistema físico, que dependen de la manera como el observador define las variables relevantes para la descripción adecuada del sistema físico, y por tanto son construcciones subjetivas. El sistema físico sería el sistema objetivo real e independiente del sistema termodinámico, un sistema subjetivo de cuya definición depende la entropía. Jaynes retrata con precisión el procedimiento del físico cuando aísla un elemento del mundo, en este caso el sistema termodinámico, para analizarlo. Desde esta perspectiva, carecería de sentido hablar de una 'entropía inherente al sistema'. Pero si se acepta este razonamiento ¿no podría aplicarse a cualquier tipo de descripción de sistemas físicos en general, es decir, a sistemas mecánicos, o electrodinámicos, etc? En la siguiente sección trataremos de dar una respuesta a esta interrogante desde una perspectiva opuesta a la del realismo.

Por último, se debe considerar además que la irreversibilidad es un aspecto mucho más directo de nuestra experiencia que la entropía misma. Indudablemente, ambos conceptos están relacionados de manera muy cercana, al punto que la entropía puede verse como una medida de la irreversibilidad, y cualquier demostración de que la entropía contiene un elemento subjetivo

deberá aplicarse a toda la irreversibilidad del mundo que nos rodea. Con respecto a la flecha del tiempo, su cercana relación con los conceptos de irreversibilidad y entropía provoca que comparta su misma suerte, aunque algunos autores han tratado de distinguir varios tipos de flecha del tiempo. Una es la flecha del tiempo termodinámica, a la que nos hemos referido repetidamente en este trabajo, otra es la flecha del tiempo subjetiva, mediante la cual apreciamos el paso del tiempo, y la última es la flecha del tiempo cosmológica, que señalaría el sentido de la expansión del universo. Mediante esta distinción se pretende desligar al tiempo de connotaciones subjetivas, pues la primera flecha y la tercera podrían ser propiedades objetivas, con referentes reales en el mundo físico, y la subjetividad se reduciría así a nuestra propia percepción del tiempo.

Lo que parece indudable es que el problema de la objetividad de la entropía es una cuestión cuya respuesta requiere de la adopción de una postura filosófica, la cual proporcione una visión general del mundo y del conocimiento científico. Para la moderna filosofía de la ciencia, en especial después de los trabajos de Thomas Kuhn [1971], es conocido el hecho de que la adopción de un marco conceptual o paradigma entre los científicos obedece en la práctica a muy diversos factores no siempre de naturaleza estrictamente racional. La adopción de un marco conceptual filosófico no tiene por qué sustraerse de esta regla.

# DISCUSIÓN FINAL Y CONCLUSIÓN.

En esta parte se presenta una discusión final que incluye en su primera parte algunas objeciones a la postura filosófica del realismo. Se señala posteriormente una visión alternativa de tipo antirrealista para el tratamiento del problema de la objetividad de los conceptos científicos, en particular del concepto de entropía. Por último se dan las conclusiones del trabajo.

## Objeciones al Realismo.

La discusión anterior se ha basado en una concepción de la ciencia emanada del llamado 'realismo'. El realismo es una postura filosófica, adoptada por muchos científicos, la cual afirma, a grandes rasgos, que existen elementos de realidad física *independientes* de cualquier perceptor. El famoso 'criterio de realidad física', propuesto en 1935 por Albert Einstein, Borís Podolsky y Nathan Rosen, es un criterio realista para reconocer cuándo una cantidad física es real, es decir, tiene un referente en el mundo físico independiente. Dicho criterio dice: "Si podemos predecir con certeza (es decir, con probabilidad igual a la unidad) el valor de una cantidad física, sin perturbar al sistema, entonces existe un elemento de realidad física correspondiente a esta cantidad física" [Pais, 1982, 1991; Selleri 1988]. Algunas consecuencias de este criterio de realidad física son las siguientes:

1) El elemento de realidad física ya existe *antes* del acto de la medición. Desde un punto de vista filosófico, esto significa que se le da un estatus óptico básico a dicho elemento; 2) El elemento de realidad física se asocia con el objeto medido, y *no* con el aparato de medición, ni con el observador; 3) El elemento de realidad física se considera la *causa* del predicho resultado exacto emanado de la medición. En este criterio, realismo y causalidad están estrechamente ligados [Selleri, 1988].

En este criterio realista de realidad física hay implícita una hipótesis de separabilidad entre objetos, la cual supone que dos objetos pueden interactuar tan débilmente -por ejemplo, cuando su distancia mutua es relativa-

mente muy grande- que es razonable despreciar esta interacción y considerarlos completamente separados, o independientes.

Aunque, a primera vista, la perspectiva realista de la ciencia parece razonable e intuitivamente natural, si se analiza más de cerca se aprecia que no está exenta de problemas. Por ejemplo, según el criterio expuesto, si podemos predecir con certeza la longitud de una mesa, entonces existe un elemento de realidad física correspondiente a la longitud de la mesa. Nótese que este criterio no dice que la longitud de la mesa es real -esto es aceptable pues, debido a la unidad de medición, la longitud es convencional y contiene así factores subjetivos- pero tampoco dice, como podría suponerse ingenuamente, que la mesa que observamos es real, el criterio sólo supone la existencia de un elemento de realidad física correspondiente a la cantidad física -en este caso la longitud- sin especificar su naturaleza ni su relación con el valor medido de la cantidad física escogida. Esto se aplica a cualesquiera cantidades físicas que escojamos, por lo que podemos concluir que el mundo óptico real del realista, *no* es el mundo que observamos cotidianamente, sino un mundo de naturaleza *no especificada*, de propiedades inherentes o absolutas en principio desconocidas, al cual tenemos acceso sólo mediante la percepción de los reflejos o proyecciones de estas propiedades en nuestro mundo de experiencias. Es importante enfatizar, que este mundo real tampoco podría ser el mundo de las entidades inobservables, como sería el mundo microscópico; la naturaleza del mundo real del realismo es en principio no-especificada [Selleri, 1988].

Desde la perspectiva realista, el criterio de objetividad en física podría enunciarse de la manera siguiente: "Cualquier teoría física debe referirse a los objetos físicos, pero no a los sujetos que los piensan ni a los aparatos de medición que los detectan, ni tampoco debe referirse a la interacción entre el sujeto y los objetos de estudio" [Martínez Negrete, 1996; Bunge, 1982]. Por consiguiente, según los criterios realistas de objetividad y de realidad física, una cantidad física sería objetiva, si corresponde a un elemento de la realidad física independiente del sujeto; es decir, concibe a los objetos físicos como elementos de realidad física independiente. Pero, aquí se aprecia un problema más: de acuerdo a esto y a lo señalado en el párrafo anterior, desde la visión realista bien podría hablarse de la *objetividad* de una cantidad física, por ejemplo, la entropía, pero nunca de la *realidad* de una cantidad física, pues ésta es una cualidad sólo de su referente. Y además, puesto que las cantidades físicas están, en última instancia, basadas en nuestras experiencias, lo mismo puede aplicarse en general a todo lo que observamos. De manera que, para el realismo, no deberían tener sentido preguntas sobre la realidad de cantidades físicas como el tiempo, la irreversibilidad o la entropía, tomadas como cosas

en sí, pero tampoco deberían tener sentido preguntas sobre la realidad de un electrón, una mesa, o un planeta; pues ninguno de estos podría ser real, ninguno podría tener existencia propia ya que esta cualidad se reserva, según su criterio de realidad, para los elementos no-especificados de realidad física a los que se refieren esos términos. Aquí podría argumentarse que, para el realismo, una cantidad física sería 'real', si corresponde, o, si tiene como referente, a un elemento de realidad física, pero esto no salvaría el problema para el realista, pues esta pretendida 'realidad' para cantidades físicas no tendría el mismo estatus óntico de existencia que otorga el 'criterio de realidad física', sino que sólo sería una realidad convencional, que dependería, ahora sí, del sujeto que la observa. Desde este enfoque, la afirmación de Einstein sobre la ilusión del tiempo, que mencionamos en la introducción de este trabajo, adquiere una connotación distinta; pues parecería que el realismo concibe en general a todo el mundo objetivo de nuestra experiencia, como un mundo poblado por ilusiones de los sentidos que, en el mejor de los casos, son proyecciones del mundo real. El mundo físico real del realismo es un mundo no-especificado, de naturaleza no observable de manera directa, según los patrones de lo que entendemos intuitivamente por observación; mientras que el mundo de la experiencia resulta ser un mundo ilusorio.

## Una Perspectiva Antirrealista.

El descubrimiento de la ilusión que subyace en la concepción realista del mundo, fue uno de los elementos que llevaron a Kant a llevar a cabo su síntesis entre racionalismo y empirismo. La perspectiva realista es tradicionalmente la más adoptada por los científicos, debido principalmente a que proporciona un mundo real absoluto que sirve como el fundamento del conocimiento científico. Sin embargo no es de ninguna manera la única opción. Es posible adoptar una perspectiva epistemológica alternativa coherente sobre la ciencia, diferente a la del realismo y de tipo 'antirrealista', que incorpore además los descubrimientos kantianos sobre la estructura del conocimiento. Existen varias formas de antirrealismo, pero, en general, el antirrealismo cuestiona la existencia de un mundo físico *independiente y separado* del mundo de la experiencia [Dancy, 1993]. Desde esta perspectiva general, que podríamos llamar tentativamente 'antirrealismo de tipo kantiano', es posible tomar una postura epistemológica 'intermedia', que permita recuperar un cierto estatus óntico de existencia real para el mundo de las experiencias en que vivimos -lo cual niega el realismo-, sin que por ello sea necesario perder el imprescindible fundamento del conocimiento que proporciona el mundo físico real, ni com-

prometerse con posiciones idealistas de algunas formas de antirrealismo. De esta manera, la problemática distinción tajante entre objetividad y subjetividad del realismo se diluye, y con ello la visión del conocimiento como la imagen o representación de un mundo independiente y separado del hombre que conoce y experimenta. Con un enfoque parecido, de tipo constructivista, Heinz von Foerster ha dicho con respecto a la noción realista de objetividad: "*La objetividad es la ilusión de que las observaciones pueden hacerse sin un observador*" [von Foerster, 1994].

El hecho de que, desde la perspectiva realista, la teoría de la relatividad, la mecánica cuántica o, como hemos visto en este trabajo, la termodinámica, lleven a contradicciones en la búsqueda del conocimiento objetivo del mundo externo, apunta en la dirección de que las percepciones y las observaciones son siempre el resultado de una interacción que implica un sujeto activo. Los clásicos trabajos de Norwood Hanson y Thomas Kuhn, muestran cómo *toda* observación es "una acción que lleva una carga teórica" [Hanson, 1958], y que al cambiar el paradigma o marco conceptual cambia también la percepción [Kuhn, 1962]. Kuhn dice: "lo que un hombre ve depende tanto de lo que mira como de lo que su experiencia visual y conceptual previa lo han enseñado a ver", y, "cuando cambian los paradigmas, el mundo mismo cambia con ellos" [Kuhn, 1962]. Las investigaciones recientes en psicología experimental -por ejemplo, en psicología gestáltica- apoyan estos puntos de vista, que, aunque históricamente han sido usados para atacar las posiciones empiristas sobre la posibilidad de una 'observación pura', también minan la hipótesis del realismo sobre la posibilidad de un conocimiento objetivo de un mundo separado de la experiencia del observador.

La corriente principal de la filosofía occidental ha adoptado convencionalmente el criterio realista de que el producto de la percepción y de la observación son siempre imágenes o representaciones de cosas independientes del sujeto, que ya existían previamente en sí y para sí. Sin embargo, desde Protágoras en el siglo V a.C., ha existido otra corriente que afirma la participación activa del sujeto cognoscente en la construcción de su propio conocimiento. Aunque puede haber varios tipos de conocimiento, aquí nos referimos en específico a un conocimiento de tipo racional, en el que el papel de la razón del sujeto cognoscente no puede ser simplemente ignorado. La historia de las ideas muestra que la producción de éstas nunca es lineal, pero es posible aislar en perspectiva ciertos esquemas que pueden interpretarse luego como una evolución en la corriente del pensamiento. En la síntesis kantiana, se considera el análisis de la razón como meta principal. Kant llama 'asociación' (conjunction) a todas las relaciones que puede realizar nuestro

pensamiento, y al respecto señala: "no podemos representarnos nada asociado en el objeto sin haberlo asociado antes, y entre todas las representaciones, la asociación es la única que no es dada por los objetos, sino sólo puede ser realizada por el sujeto, porque es un acto de la espontaneidad" [Kant, 1982]. El carácter general del concepto de asociación en Kant, incluye tanto la integración en objetos de elementos provenientes de los sentidos, como también el encadenamiento de objetos ya integrados, la percepción o representación de ordenaciones espaciales y temporales, y la vinculación entre nuestras experiencias. Comprende entonces todo tipo de relaciones con las que la razón construye conceptos y sistemas de conceptos. Por lo tanto, todo lo que podemos considerar integrado y podemos atribuirle una cierta estructura, es producto de nuestra propia capacidad de representación, es decir, de nuestra razón.

En la cita anterior, Kant dice expresamente que no podemos representarnos nada asociado en el objeto si no lo hemos asociado antes. El objeto, en cuanto consiste en algo más que una mera percepción sensorial, ha sido integrado por el acto de nuestra representación y por eso de ninguna manera puede considerarse como preformado. Desde esta perspectiva, la 'cosa en sí' resulta ser una construcción, que no puede proyectarse en el mundo óptico real sino sólo hasta que la hemos construido mediante nuestras propias capacidades de asociación. *El mundo real es un mundo no separado de la experiencia, que la incluye como parte integrante de sí, y le da un estatus óptico de realidad.* Cabe enfatizar aquí que, desde luego, no se quiere decir que el sujeto 'construya' al mundo real, sino que construye los objetos que percibe mediante su experiencia que es tan real como el mundo mismo. De esta manera, la dicotomía sujeto-objeto se funde en la interacción llamada 'la experiencia'. El mundo real no está dividido en sí mismo desde antes, sino que es un continuo que, sin embargo, se deja dividir en los objetos y hechos de la experiencia. El mundo real, o 'la realidad', que percibimos depende así de los marcos conceptuales de que disponemos.

Este punto de vista kantiano es compartido por Jean Piaget cuando dice: "el objeto se deja hacer" [Piaget, 1989]. A la creencia de que una figura percibida corresponde a 'algo' que seguirá existiendo, aun cuando se deje de percibirlo, Piaget le llama el 'principio de exteriorización del mundo material' [Piaget, 1982] y, según demuestra, se va formando paulatinamente durante el primer año de vida del niño. Pero esta creencia no aparece sino hasta después de que el bebé puede "construir los objetos físicos y permanentes". La epistemología genética piagetiana tiene pues la hipótesis básica de que el niño debe construir objetos conceptualmente antes de que pueda manejarlos

conscientemente.<sup>3</sup>

Entre los más sobresalientes físicos también ha habido quienes han renunciado a la visión de un mundo óntico independiente del cognoscente. Son conocidos los casos de la mayoría de los fundadores de la mecánica cuántica, como Bohr [Pais, 1991], Schrödinger [1990], Jordan, Born, etc. Pero también en el siglo pasado encontramos ejemplos; Hermann von Helmholtz consideró el punto de vista kantiano como el más adecuado [Watzlawick y Krieg, 1995]. Helmholtz tomó de Kant la idea de que el espacio y el tiempo deben considerarse una construcción conceptual de nuestra razón en vez de un hecho del mundo objetivo. Si se acepta esta idea, se produce un desplazamiento del concepto realista de conocimiento científico, y del conocimiento en general. Puesto que el tiempo y el espacio son coordenadas básicas para nuestra experiencia, entonces la forma, la estructura, el desarrollo de los procesos de todo tipo son imposibles de representarse más allá del mundo de la experiencia. Es imposible entonces que el conocimiento pueda ser una imagen o representación de un mundo real no tocado por la experiencia. La búsqueda de un conocimiento objetivo que sólo puede justificarse si coincide verdaderamente con objetos o elementos de realidad física existentes 'en sí', se vuelve una ilusión.

Entonces, ¿desde esta perspectiva alternativa debemos abandonar el concepto de objetividad del conocimiento? De ninguna manera. El concepto de objetividad del conocimiento debe solamente redefinirse de una manera congruente para este punto de vista. Puesto que el mundo real, o la realidad, no es totalmente independiente de los marcos conceptuales es posible entender la *objetividad*, por ejemplo, como una "aceptabilidad racional en condiciones *realmente existentes* con respecto a un marco conceptual específico" [Olivé, 1996]. Cada marco conceptual (o paradigma) divide al mundo real de una manera particular. Podemos llamar 'comunidad epistémica' al conjunto de individuos que comparten un mismo marco conceptual, es decir, que comparten creencias, reglas epistemológicas y metodológicas, valores éticos, estéticos y metafísicos, etc., con respecto al mundo real; de manera que puedan discutir racionalmente los conceptos propuestos por los integrantes de la comunidad y llegar a acuerdos sobre la aceptabilidad o no de tales conceptos. Se requiere entonces que todo concepto perteneciente al marco conceptual sea aceptable racionalmente dentro de su comunidad epistémica,

---

<sup>3</sup>Este hecho ha llevado a algunos realistas a afirmar que un recién nacido, al no haber desarrollado aún su aparato cognitivo, no percibe al mundo físico; y esto es aplicable también a las especies no humanas. Cabe decir que esta opinión es consecuente con el 'criterio de realidad física' de Einstein, Podolsky y Rosen.

pero también que corresponda a la adecuación del marco conceptual con respecto a la realidad tal y como es dividida por dicho marco conceptual [Olivé, 1996], es decir, que satisfaga a la contrastación empírica, a la experiencia. Es importante notar que, de acuerdo a esta perspectiva, puede haber muchas diferentes maneras *efectivas* de dividir al mundo real, es decir, muchos marcos conceptuales correctos, pues cada uno de ellos corresponde efectivamente a una particular manera de dividir al mundo real -por ejemplo, pensemos en las distintas ciencias, o en las distintas teorías dentro de una misma ciencia-. Pero también puede haber maneras inefectivas de dividir al mundo, mediante la adopción de marcos conceptuales incorrectos, racionalmente incoherentes o sin apoyo empírico; podríamos hablar en estos casos de 'realidades ficticias'.

Para finalizar, regresemos a nuestro tema principal del concepto de entropía y su objetividad, y demos una conclusión: *La termodinámica constituye, desde esta perspectiva, un marco conceptual correcto, dentro del cual el concepto de entropía es un concepto objetivo pues se adecua empíricamente a la particular manera en que la termodinámica divide al mundo real, es decir, a la realidad termodinámica. Esta conclusión es extensible a los conceptos de tiempo e irreversibilidad termodinámica. En cuanto a las extensiones del concepto clásico de entropía, para las teorías de no-equilibrio, su objetividad depende de su adecuación con la realidad termodinámica, es decir, de su adecuación empírica.*

## **Conclusión.**

Este trabajo ha tenido dos hilos conductores principales. El primero ha sido la revisión del concepto de entropía a través de la historia. Se ha dado un panorama muy general del desarrollo de dicha noción, mediante el seguimiento de su evolución a través de algunas de las más importantes teorías que incluyen el término 'entropía' como parte integrante de sus formalismos. Se han discutido también algunos de los principales problemas que surgen al tratar de extender la Segunda Ley de la termodinámica a teorías de no-equilibrio. El segundo hilo conductor, que hemos seguido paralelamente al primero, ha sido el problema filosófico de la objetividad o la subjetividad de la entropía.

Como hemos podido constatar, la entropía es un concepto muy controvertido aun si sólo se considera en su definición clásica. Su extensión a teorías de no-equilibrio es problemática, debido a que el concepto clásico se define únicamente para estados de equilibrio en sistemas aislados. Para sistemas abiertos cercanos al equilibrio, el concepto de equilibrio local de la TIL ha

dado resultados satisfactorios para una gran variedad de fenómenos. El postulado de la producción de entropía semipositiva y la ecuación de balance de entropía constituyen la base de la extensión de la Segunda Ley en el régimen lineal.

Los fundadores de la mecánica estadística creían que la termodinámica debía explicarse en términos de una teoría más fundamental. En lo que va del presente siglo, la opinión general es que el desarrollo de la mecánica estadística ha dado como resultado tanto un entendimiento más profundo de la termodinámica como la solución de problemas antes intratables. En la mecánica estadística se han propuesto funciones análogas a la entropía que permiten, en principio, dar un fundamento mecánico a la Segunda Ley. Generalmente se ha considerado siempre a las leyes deterministas y reversibles de la mecánica como las fundamentales, aunque en tiempos recientes han surgido opiniones que afirman que la clase de explicación probabilística, como la de la termodinámica o la mecánica estadística, es tanto o más fundamental que la explicación mecánica. En la raíz de estas polémicas está una diferencia de opiniones filosóficas. Dicha discrepancia ha llevado a muchos especialistas a concebir a la irreversibilidad, al tiempo, y a la entropía como conceptos subjetivos, sin referentes en el mundo físico 'real independiente'. La hipótesis de la existencia de un mundo de estas características pertenece a la perspectiva filosófica del realismo.

Un propósito paralelo a la revisión del desarrollo del concepto de entropía en este trabajo, ha sido mostrar cómo la perspectiva realista, y su tajante distinción entre el objeto y el sujeto de la observación, es problemática y conduce a contradicciones en la interpretación de los conceptos físicos. En particular, las controversias sobre la subjetividad o la objetividad de la entropía, que aquí hemos mostrado, surgen del supuesto realista subyacente de que la entropía *debe* tener un referente físico *independiente* del observador. Los penetrantes señalamientos de Jaynes sobre la dependencia de la entropía de un sistema con respecto a las variables termodinámicas que el observador *escoge* para describirlo, constituyen verdaderas observaciones sobre la manera en que, en general, se construye el conocimiento, y pueden extenderse a todo tipo de sistemas físicos. Sin embargo, debido al supuesto realista, estos señalamientos han llevado a una interpretación subjetiva de la entropía, por el sólo hecho de que depende de la manera en que el observador *define* su sistema termodinámico, sin tomar en cuenta que *todos* los sistemas físicos se definen, en última instancia, mediante una elección de variables que los describan adecuadamente desde el punto de vista empírico; y por lo tanto,

presuponen un observador. La polémica realista sobre la subjetividad o la objetividad de la entropía termina basándose en factores, ahora sí, subjetivos, es decir, en opiniones sobre cuáles son las leyes fundamentales, o en interpretaciones sobre la probabilidad, etc., por lo cual, la solución a esta polémica no depende ya de una contrastación empírica. La controversia se puede resolver si se abandona el supuesto realista de independencia completa del mundo real con respecto a la experiencia del observador, y se adopta una perspectiva epistemológica 'intermedia' entre realismo e idealismo. Desde esta perspectiva, que hemos llamado 'antirrealismo de tipo kantiano', es posible recuperar un cierto estatus óntico de existencia real para el mundo de las experiencias en que vivimos -lo cual niega el realismo, salvo en su versión más ingenua- sin que por ello sea necesario perder el imprescindible fundamento del conocimiento que proporciona el mundo físico real, ni comprometerse con posiciones idealistas. De esta manera, la problemática distinción tajante entre objetividad y subjetividad del realismo se diluye, y con ello se reconoce el papel activo del hombre que conoce y experimenta en la construcción de su propio conocimiento del mundo.

Desde esta perspectiva alterna, la entropía, la irreversibilidad y el tiempo adquieren un estatus de objetividad, no porque correspondan a referentes en un hipotético mundo real independiente, sino porque son conceptos que pertenecen a un marco conceptual racional correcto, el de la termodinámica, y porque se adecuan empíricamente a la particular forma en que la termodinámica divide al mundo real, es decir, a la realidad termodinámica.

Pierde así sentido la concepción que otorga distinto estatus epistemológico a las diversas teorías físicas, con base en una adecuación respecto a un mundo real independiente de cualquier sujeto -la mecánica como una teoría más fundamental que la termodinámica, o viceversa-. Las diversas teorías científicas, y las distintas ciencias, expresan diferentes maneras en que las comunidades epistémicas acuerdan dividir el mundo, y su estatus epistemológico depende de criterios que necesariamente incluyen a los sujetos de la comunidad -criterios que pueden ser, por ejemplo, la coherencia racional interna y la adecuación empírica-.

Concluimos este trabajo con una conocida cita de Einstein, de una carta dirigida a Max Born en 1944: "Nos hemos convertido en antípodas en lo que se refiere a nuestras expectativas científicas. Tú crees en el Dios que juega a los dados, yo en un orden y una legalidad completas en un mundo que existe objetivamente, y que yo he tratado de capturar mediante recursos harto especulativos. Yo creo firmemente, pero espero que alguien descubrirá

presuponen un observador. La polémica realista sobre la subjetividad o la objetividad de la entropía termina basándose en factores, ahora sí, subjetivos, es decir, en opiniones sobre cuáles son las leyes fundamentales, o en interpretaciones sobre la probabilidad, etc., por lo cual, la solución a esta polémica no depende ya de una contrastación empírica. La controversia se puede resolver si se abandona el supuesto realista de independencia completa del mundo real con respecto a la experiencia del observador, y se adopta una perspectiva epistemológica 'intermedia' entre realismo e idealismo. Desde esta perspectiva, que hemos llamado 'antirrealismo de tipo kantiano', es posible recuperar un cierto estatus óntico de existencia real para el mundo de las experiencias en que vivimos -lo cual niega el realismo, salvo en su versión más ingenua- sin que por ello sea necesario perder el imprescindible fundamento del conocimiento que proporciona el mundo físico real, ni comprometerse con posiciones idealistas. De esta manera, la problemática distinción tajante entre objetividad y subjetividad del realismo se diluye, y con ello se reconoce el papel activo del hombre que conoce y experimenta en la construcción de su propio conocimiento del mundo.

Desde esta perspectiva alterna, la entropía, la irreversibilidad y el tiempo adquieren un estatus de objetividad, no porque correspondan a referentes en un hipotético mundo real independiente, sino porque son conceptos que pertenecen a un marco conceptual racional correcto, el de la termodinámica, y porque se adecuan empíricamente a la particular forma en que la termodinámica divide al mundo real, es decir, a la realidad termodinámica.

Pierde así sentido la concepción que otorga distinto estatus epistemológico a las diversas teorías físicas, con base en una adecuación respecto a un mundo real independiente de cualquier sujeto -la mecánica como una teoría más fundamental que la termodinámica, o viceversa-. Las diversas teorías científicas, y las distintas ciencias, expresan diferentes maneras en que las comunidades epistémicas acuerdan dividir el mundo, y su estatus epistemológico depende de criterios que necesariamente incluyen a los sujetos de la comunidad -criterios que pueden ser, por ejemplo, la coherencia racional interna y la adecuación empírica-.

Concluimos este trabajo con una conocida cita de Einstein, de una carta dirigida a Max Born en 1944: "Nos hemos convertido en antípodas en lo que se refiere a nuestras expectativas científicas. Tú crees en el Dios que juega a los dados, yo en un orden y una legalidad completas en un mundo que existe objetivamente, y que yo he tratado de capturar mediante recursos harto especulativos. Yo *creo* firmemente, pero espero que alguien descubrirá

un camino más realista, o tal vez una base más tangible que la que la suerte me ha permitido encontrar. Aun el gran éxito de la teoría cuántica no me hace creer en este juego de dados fundamental, aunque soy perfectamente consciente de que nuestros jóvenes colegas interpretan esto como una consecuencia de la senilidad. Sin duda alguna, llegará el día en que sabremos cuál de estas actitudes instintivas fue la correcta."

## REFERENCIAS.

- Bent H. (1977) "*The Second Law*" Oxford University Press, N.Y.
- Brillouin L. (1949) "*Life, Thermodynamics, and Cybernetics*" en "Maxwell's Demon. Entropy. Information. Computing" Leff H. y Rex A. (eds.) (1990) Princeton University Press, New Jersey
- Brillouin L. (1951) "*Maxwell's demon cannot operate: Information and entropy. I*" en "Maxwell's Demon. Entropy. Information. Computing" Leff H. y Rex A. (eds.) (1990) Princeton University Press, New Jersey
- Bunge M. (1982) "*Filosofía de la física*" Ariel, Barcelona
- Butkov E. (1968) "*Mathematical Physics*" Addison-Wesley, Massachusetts
- Callen H.B. (1981) "*Termodinámica*" Ed. A.C., Madrid
- Cohen-Tannoudji G. (1993) "*Universal Constants in Physics*" McGraw-Hill, N.Y.
- Coveney P. y Highfield R. (1992) "*La Flecha del Tiempo*" Plaza & Janés, Barcelona
- Cuevas S. (1989) "*Procesos disipativos en fluidos conductores de electricidad*" Reporte interno, IIE, México
- Dancy J. (1993) "*Introducción a la Epistemología Contemporánea*" Editorial Tecnos, Madrid
- Denbigh K. (1981) "*How subjective is entropy?*" en "Maxwell's Demon. Entropy. Information. Computing" Leff H. y Rex A. (eds.) (1990) Princeton University Press, New Jersey
- Devitt M. (1991) "*Realism and Truth*" Blackwell, N.Y.
- Dougherty J. (1993) "*Explaining Statistical Mechanics*" Stud. Hist. Phil. Sci. 24, n.5, 843
- Evans D., Cohen E.G. y Morriss G.P. (1993) "*Probability of Second Law Violations in Shearing Steady States*" Phys. Rev. Lett. 71, n.15, 2401
- Evans D. y Searles D. (1994) "*Equilibrium microstates which generate second law violating steady states*" Phys. Rev. E 50, n.2, 1645

- Fermi E. (1956) "*Thermodynamics*" Dover Publications, N.Y.
- von Foerster H. (1994) "*Construyendo una realidad*" en "La Realidad Inventada" Watzlawick P. (comp.) Editorial Gedisa, Barcelona
- García-Colín L. (1983) "¿Es tan misterioso el concepto de entropía?" en Memoria del Colegio Nacional, tomo X, n.2. Ed. El Colegio de México, México
- García-Colín L. (1986) "*Introducción a la Termodinámica Clásica*" Trillas, México
- García-Colín L. (1990a) "*Teoría Cinética de los Gases*". UAM, col. CBI, México
- García-Colín L. (1990b) "*Termodinámica de Procesos Irreversibles*" UAM, col. CBI, México
- García-Colín L. (1990c) "*De la máquina de vapor al cero absoluto (calor y entropía)*" F.C.E., col. 'La ciencia desde México', n.5, México
- García-Colín L. (1992) "*Entropy and irreversibility in macroscopic systems*" Rev. Mex. Fís. **38**, Suplemento 1, 198
- Grandy W. (1987) "*Foundations of Statistical Mechanics*" vol.1. D. Reidel Publishing C., Dordrecht
- de Groot S.R. y Mazur P. (1984) "*Non-Equilibrium Thermodynamics*" Dover Publications, N.Y.
- Haase R. (1969) "*Thermodynamics of Irreversible Processes*" Dover Publications, N.Y.
- Hanson N. R. (1958) "*Observación*" en "Filosofía de la ciencia: teoría y observación" Olivé L. y Pérez Ransanz A. (comps.) (1989) Siglo XXI editores, México
- Hobson (1971) "*Concepts in Statistical Mechanics*" Gordon & Breach, N.Y.
- Huang K. (1987) "*Statistical Mechanics*" J. Wiley & Sons, N.Y.
- Jaynes E. T. (1957a) "*Information Theory and Statistical Mechanics*" Phys. Rev. **106**, 620
- Jaynes E. T. (1957b) "*Information Theory and Statistical Mechanics. II*" Phys. Rev. **108**, 171

- Jaynes E. T. (1965) "*Gibbs vs Boltzmann Entropies*" Am. J. Phys. 33, 391
- Jou D., Casas-Vázquez J. y Lebon G. (1993) "*Extended Irreversible Thermodynamics*" Springer-Verlag, Berlín Heidelberg
- Kant E. (1982) "*Crítica de la razón pura*" Editorial Porrúa, México
- Kuhn (1962) "*Las revoluciones como cambios en la concepción del mundo*" en "Filosofía de la ciencia: teoría y observación" Olivé L. y Pérez Ransanz A. (comps.) (1989) Siglo XXI editores, México
- Kuhn (1971) "*Las estructura de las revoluciones científicas*" FCE, México
- Lavenda B. (1978) "*Thermodynamics of Irreversible Processes*" Dover Publications, N.Y.
- Lebowitz J. L. (1993a) "*Boltzmann's entropy and Time's arrow*" Physics Today, Sep., 32
- Lebowitz J. L. (1993b) "*Macroscopic laws, microscopic dynamics, time's arrow and Boltzmann's entropy*" en "Statistical Physics. Invited papers from STATPHYS 18" Elsevier Science Publishers, Amsterdam
- López de Haro M., del Río J.A., Vázquez F. y Cuevas S. (1993) "*On the contribution of the mexican school to extended irreversible thermodynamics*" Rev. Mex. Fís. 36, n.1, 63
- Manson B. y Lindgren K. (1990) "*Thermodynamics, Information and Structure*" en "Nonequilibrium Theory and Extremum Principles" Sieniutycz S. y Salamon P. (comps.) Taylor & Francis, N.Y.
- Martínez Negrete M. A. (1996) "*Termodinámica y epistemología*" Rev. Mex. Fís. 42, n.3, 488
- Meixner J. (1966) "*TIP has many faces*" UATAM Symposia Vienna, Parkus H. y Sedov L. (eds.) Springer
- Meixner J. (1972) "*The fundamental inequality in thermodynamics*" Physica 59, 305
- Olivé L. (1996) "*Razón y Sociedad*" Distribuciones Fontamara, México

- de la Peña L. (1985) "*El tiempo en la física*" en "Del tiempo. Cronos, Freud, Einstein y los genes" Folios Ediciones, México
- Pais A. (1982) "*Subtle is the Lord... The Science and the Life of Albert Einstein*" Oxford University Press, N.Y.
- Pais A. (1991) "*Niels Bohr's Times, in Physics, Philosophy, and Polity*" Oxford University Press, N.Y.
- Piaget J. (1985) "*Seis estudios de psicología*" Editorial Planeta, México
- Piaget J. (1989) "*La construcción de lo real en el niño*" Crítica, Barcelona
- Prigogine I. (1980) "*From Being to Becoming*" Freeman and Co., San Francisco
- Prigogine I. y Stengers I. (1984) "*Order out of Chaos: Man's new dialogue with Nature*" Bantam Books, N.Y.
- Prigogine I. y Stengers I. (1990) "*La nueva alianza. Metamorfosis de la ciencia*" Alianza Editorial, Madrid
- Reichenbach H. (1988) "*El sentido del tiempo*" UNAM.-Plaza y Valdés, México
- Reif F. (1975) "*Física estadística*" Berkeley physics course, vol.5 Ed. Reverté, Barcelona
- del Río-Correa J.L. y García-Colín L. (1993) "*Increase-in-entropy law*" Phys. Rev. E, **48**, n.2, 819
- del Río J.A., Vázquez F. y Sánchez P. (1988) "*On the states of thermodynamic equilibrium*" Rev. Mex. Fís. **34**, n.4, 670
- del Río J.A. y López de Haro M. (1990) "*On the Criteria for Deriving Approximations of Different Orders in Extended Irreversible Thermodynamics*" J. Non-Equilib. Thermodyn. **15**, 59
- del Río J.A. (1991) "*Contribuciones teóricas al estudio de los fenómenos de transporte en medios porosos*" Tesis Doctoral, Fac. Ciencias UNAM, México
- Ruelle D. (1991) "*Chance and Chaos*" Princeton University Press, New Jersey
- Schrödinger E. (1990) "*Mente y Materia*" Tusquets Editores, Barcelona

- Selleri F. (1988) "*Physical consequences of reality criteria for quantum phenomena*" en "The Nature of Quantum Paradoxes", Tarozzi G. y van der Merwe A. (eds.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Sieniutycz S. y Salamon P. (1990) "*Diversity of Nonequilibrium Theories and Extremum Principles*" en "Nonequilibrium Theory and Extremum Principles" Sieniutycz S. y Salamon P. (eds.) Taylor & Francis, N.Y.
- Tolman R.C. (1989) "*The principles of statistical mechanics*" Dover Publications, N.Y.
- Truesdell C. (1969) "*Rational Thermodynamics*" McGraw-Hill, N.Y.
- Vasconcellos A.R., Luzzi R. y García-Colín L. (1991) "*Microscopic approach to irreversible thermodynamics. I. General theory*" Phys. Rev. A **43**, n.12, 6622
- Vázquez F., del Río J.A. y Aguirre A. (1995) "*Nonlinear heat waves in extended irreversible thermodynamics*" J. Non-Equilib. Thermodyn. **20**, 252
- Watzlawick P. (comp.) (1994) "*La Realidad Inventada*" Editorial Gedisa, Barcelona
- Watzlawick P. y Krieg P. (comps.) (1995) "*El ojo del observador. Contribuciones al constructivismo*" Editorial Gedisa, Barcelona
- Yourgrau W., van der Merwe A. y Raw G. (1982) "*Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics*" Dover Publications, N.Y.
- Zemansky M. (1979) "*Calor y Termodinámica*" Aguilar, Madrid