

# INTERPRETACION ERRONEA DEL CONCEPTO DE ENTROPIA (Revisión del concepto de orden)

CANDEL ROSELL, A., SATOCA VALERO, J. y SOLER LLOPIS, J.B.  
I.B. «José de Ribera» Xàtiva (València)

## SUMMARY

In this paper, we make a revision of the concepts of molecular order and disorder, meaning that the second principle of Thermodynamics, when it demands the increase of entropy in every natural process which takes place in an isolated system, does not imply necessarily an increase of the purely «spacial» disorder: an isolated system may develop by becoming «spacially» organized, but by becoming «thermically» disorganized (configurational entropy and thermic entropy) in such a way that it verifies the second principle as a whole.

## INTRODUCCION

El objetivo fundamental del presente trabajo consiste en el establecimiento de forma correcta del significado físico de la entropía. El término entropía, aparece en los niveles de enseñanza en que nos movemos, dentro de la Química, al realizar el estudio energético de las reacciones. Efectivamente, existen ciertas reacciones químicas cuya evolución no puede ser predicha atendiendo única y exclusivamente al primer principio, por lo que es preciso introducir una nueva magnitud, la entropía. A nuestro entender, esta manera de introducir la entropía restringe la fundamental importancia del nuevo concepto, así como imposibilita la comprensión de su verdadero significado. A este respecto, se suele identificar la entropía con una medida del desorden a nivel molecular. Esta interpretación, manifiestamente incorrecta (Bridgman, 1941; Wright, 1974; Danchin, 1978) es la más comúnmente usada, sin ningún tipo de precaución. Además, pocas veces se dice que este tipo de interpretación es ajeno a la Termodinámica.

Tras exponer la interpretación que creemos adecuada, propondremos otras posibles interpretaciones que, aunque son conocidas, pocas veces se utilizan.

Entendemos finalmente, que se hace necesaria una reflexión sobre la posible introducción de la Termodinámica como tal en el currículo de la asignatura, dándole la importancia que merece.

El objeto de la Termodinámica consiste en estudiar las propiedades macroscópicas de los sistemas que participan en los procesos en las que se pone en juego la energía. Es una ciencia puramente experimental y no formula hipótesis acerca de la constitución de la materia, y por tanto, no puede

evaluar valores absolutos de las diferentes propiedades termodinámicas, sino que solo determina las variaciones que experimentan estas propiedades. Es por esto, que para poder indagar el significado profundo y poder evaluar valores absolutos de términos tales como energía interna, entropía, etc., es necesario recurrir a la Mecánica Estadística y aventurar hipótesis sobre la constitución de la materia. Es en este momento cuando surgen las dificultades a las que aludíamos en un principio.

## EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA. INTERPRETACION ERRONEA DEL TERMINO ENTROPIA

Cuando se hace necesaria la introducción del término entropía —a nuestro entender, casi siempre en lugar inadecuado— presentamos el segundo principio de la Termodinámica de forma rápida diciendo: «En cualquier transformación que se produzca en un sistema aislado, la entropía del sistema aumenta o permanece constante». No nos extendemos en aclarar el significado de «aislado» y pasamos a explicar qué es esa nueva magnitud denominada entropía. Para ello, solemos recurrir a ejemplos tales como el de un gas que esté confinado en la esquina de una caja y nos preguntamos qué cabe esperar que le ocurra al sistema si lo dejamos evolucionar de manera aislada. Enseguida aparece la idea de que el gas tenderá a ocupar toda la caja de manera uniforme y que, de ninguna de las maneras, por si solo permanecerá confinado en la esquina.

Basándonos en el ejemplo anterior, o en otro similar, asociamos el concepto de entropía al de desorden y afirmamos: el gas, como exige el segundo principio, ha aumentado su entropía como una me-

didada del grado de desorden alcanzado. Cuanto más se desordene el sistema, mayor será el aumento de entropía. Afirmamos pues con rotundidad que todos los procesos naturales (espontáneos) que ocurren en el Universo —entendido como sistema y alrededores— tienen lugar con aumento del desorden.

Esta interpretación anterior, aunque podría admitirse para el caso de un gas ideal (las moléculas no interactúan entre sí), no es válida para cualquier sistema y, desde luego, hay que tener cierto cuidado con el término Universo.

Veamos algunos ejemplos que muestran lo incorrecto de la interpretación anterior:

El primero ya fue señalado por Bridgman (1941). Consideremos la cristalización espontánea de un líquido subenfriado. De acuerdo con la Termodinámica, si este proceso tiene lugar en condiciones de aislamiento, debe ser la entropía del cristal superior a la del líquido (aumento de la entropía por ser un proceso espontáneo) y sin embargo es sabido que el líquido está más desordenado que el sólido. Véanse a título de ejemplo las actividades propuestas en el texto «The Principles of Chemical Equilibrium» (Denbigh, 1971).

El segundo ejemplo es de carácter biológico. Se debe a Danchin (1978): «los biólogos moleculares saben bien que si se mezclan proporciones convenientes de RNA y de proteínas de cápside y se dejan evolucionar, de manera espontánea aparecen formas macroscópicas organizadas (virus) a partir del desorden inicial». Sigue por tanto habiendo una organización a pesar del aumento de entropía.

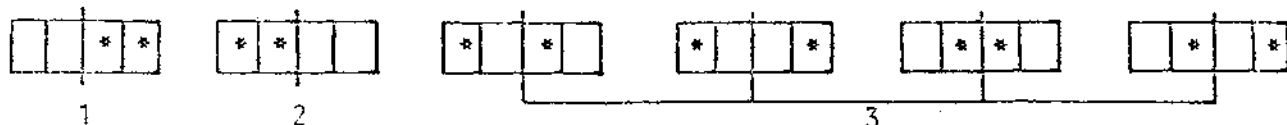
En los dos ejemplos anteriores sigue verificándose el segundo principio; las contradicciones aparecen al identificar el aumento de entropía con el aumento del desorden. Analicemos la causa de tal identificación:

### INTERPRETACION MOLECULAR DE LA ENTROPIA

Las primeras ideas sobre la interpretación molecular de la entropía, fueron expuestas por Boltzmann en base a la relación:

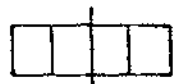
$$S = k \cdot \ln P$$

siendo S la entropía, k una constante y P la denominada probabilidad termodinámica, esto es, el número de microestados compatibles con un estado



macroscópico determinado. Aclaremos con un ejemplo esto último.

Supongamos un conjunto de cuatro celdas, cada una de las cuales puede contener una bola y dividamos el conjunto en dos; cada mitad tiene pues dos celdas



Coloquemos en este conjunto dos bolas de todas las maneras posibles con la restricción de situar únicamente en bola por celda.

Se observa que son posibles seis ordenaciones (microestados) distintos, que se corresponden con tres estados (macroestados) diferentes a saber:

1. Las bolas están en la mitad derecha.
2. Las bolas están en la mitad izquierda.
3. Hay una bola en cada mitad.

Así, el macroestado 1 tiene un solo microestado compatible, al igual que el 2, pero el macroestado 3 tiene cuatro microestados compatibles.

El estado de mayor probabilidad termodinámica será pues el tercero (4/6) que se corresponde con el más desordenado.

A partir del razonamiento anterior se establece la relación aumento de entropía con aumento del desorden. Sustituyendo las bolas por moléculas y las celdas por elementos de volumen, se ve que el aumento de entropía proviene de una redistribución espacial de las moléculas hacia estados más desordenados. Frecuentemente, este desorden puramente espacial es aquel al que nos referimos en nuestras explicaciones y ello no es totalmente correcto, ya que esto solamente sería cierto considerando el problema en el espacio de las fases. Es por tanto erróneo el trasladar, muchas veces de modo inconsciente, nuestros razonamientos al espacio euclídeo.

Recordemos que un estado termodinámico (macroestado) puede caracterizarse como:

$$E = E (U, N_i, V)$$

es decir, viene definido además de por la distribución espacial, por la distribución energética de las moléculas (especificando el número de moléculas con una energía determinada). Así, cuando un sistema evoluciona, sus moléculas pueden redistribuirse tanto espacial como energéticamente.

Entonces, la probabilidad termodinámica que aparece en la ecuación de Boltzmann, que repetimos, representa el número de microestados compatibles con el macroestado determinado, presenta dos contribuciones: de un lado, macroestados «espaciales» compatibles y de otro microestados «energéticos». En nuestras explicaciones nos olvidamos con frecuencia de estos últimos.

En resumen, cuando un sistema aislado evoluciona con aumento de entropía, este aumento proviene de dos términos: de una entropía «configuracional» y de una entropía «térmica» (Denbigh, 1971). Cada una de estas puede aumentar o disminuir, pero la entropía total aumenta.

$$dS = dS_c + dS_t$$

Pueden ocurrir, por tanto, procesos que se traduzcan en una ordenación espacial del sistema a expensas de una ampliación de la distribución energética.

Veamos un ejemplo (Castellán, 1975): consideremos la expansión adiabática reversible de un gas. Por ser un proceso reversible,  $dS = 0$ . Como un volumen del gas aumenta (la distribución espacial se hace más amplia), el término  $dS_c$  aumenta. Si la variación total de entropía debe ser cer, el término  $dS_t$  debe disminuir en la misma proporción, es decir, la distribución energética debe ser más estrecha. Esto se corresponde con una disminución de la energía que se traduce en un descenso de la temperatura de gas.

Los dos ejemplos que citábamos en el apartado anterior están pues en perfecto acuerdo con el segundo principio, sin ninguna contradicción. Se logran ordenaciones espaciales con aumento de entropía a expensas de una ampliación de las distribuciones energéticas. El análisis de las ampliaciones de las distribuciones energéticas, nos apartaría por completo de nuestro objetivo, aunque puede consultarse en la bibliografía citada. A este respecto puede resultar interesante analizar las consecuencias de carácter biológico que extrae Danchin en su artículo, citado con anterioridad.

Los razonamientos anteriores pueden parecer excesivos para introducirlos en la enseñanza secundaria, pero no por ello deben ignorarse. Hay no obstante, otras posibles interpretaciones de la entropía que nunca utilizamos y que pueden resultar adecuadas. Proponemos a continuación algunas de ellas.

### ENTROPIA — INFORMACION

Consideremos un sistema termodinámico sobre el que realizamos un conjunto de observaciones en un instante  $t_0$ . Inmediatamente después lo aislamos y aplicamos el segundo principio. La información obtenida determina completamente el estado

macroscópico del sistema, pero no desde luego, el estado molecular (microscópico). Sea pues  $N_0$  el número de macroestados compatibles con el estado termodinámico inicial.

A medida que transcurre el tiempo, si el estado inicial no era el de equilibrio, el segundo principio nos asegura el aumento de entropía, esto es, el aumento del número de microestados compatibles con el estado del sistema, de acuerdo con la relación de Boltzmann anteriormente expuesta. Por tanto el valor final de macroestados  $N$ , siempre será mayor que  $N_0$ .

Por otra parte, las observaciones realizadas, pueden considerarse como información obtenida sobre el estado del sistema (mensajes). Se define la información que portan esos mensajes mediante una magnitud ligada a éstos por una relación paralela a la de Boltzmann, que expresa una medida de la falta de información (Brillouin, 1959; Costa de Beauregard, 1963; Morowitz, 1968).

Podemos por tanto identificar el aumento de entropía con una «pérdida de información».

Podría argumentarse que si nuestra observación inicial del sistema fuese lo suficientemente detallada (conociendo la velocidad y posición de cada partícula con toda precisión), entonces de acuerdo con las leyes de la mecánica, hubiéramos podido predecir el estado futuro del sistema y no hubiera habido ninguna pérdida de información. Sin embargo, nunca puede obtenerse tan detallada información: en primer lugar hay una imposibilidad práctica de realizar medidas simultáneas de todas las partículas que componen el sistema y en segundo lugar, hay una imposibilidad esencial de acuerdo con el principio de indeterminación de Heisenberg.

La base real del segundo principio resulta ser pues, *la imposibilidad de conocer de modo preciso el estado mecánico de un sistema de partículas.*

En base a esta nueva interpretación podríamos explicar ahora los ejemplos que comunmente exponemos a los alumnos (expansión de un gas, paso del calor de la fuente caliente a la fría y no al revés, imposibilidad de la transformación total de calor en trabajo, etc.).

### ENTROPIA — ENERGIA

Otra posible interpretación de la entropía, que no requiere necesariamente una explicación a nivel molecular y por tanto es una interpretación puramente termodinámica, es la que se basa en el enunciado de Kelvin del segundo principio: «Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando cíclicamente, convierta en trabajo toda la energía en forma de calor que recibe de una fuente

térmica» (imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie). Experimentalmente se ha llegado a la conclusión consistente en afirmar que en toda conversión de calor en trabajo es necesaria la presencia de «compensación».

Todo sucede como si la cantidad total de energía en forma de calor que absorbe un sistema, a la hora de devolverla, cumplimentase dos destinos diferentes, a saber: parte de esa energía es devuelta en forma de trabajo y otra parte (compensación) necesariamente ha de ser cedida al refrigerante (sistema necesario para la conversión de calor en trabajo). La primera parte es la energía útil ya que se convierte en trabajo; por el contrario, la energía cedida en forma de calor al refrigerante es la energía inútil, ya que no está destinada a proporcionarnos trabajo. Este término de energía inútil está relacionado con la variación de entropía (Tejerina, 1976).

Podemos pues identificar el aumento de entropía de un sistema que evoluciona de forma aislada con el aumento del término de energía inútil. En otras palabras, asociar el aumento de entropía con la *degradación de energía*. Como la entropía aumenta en todos los procesos irreversibles (reales), resulta que éstos siempre van acompañados de una degradación de la energía.

Sucede pues, que la energía se conserva (primer principio) pero en lo referente a la producción de trabajo, cada vez está más degradada (segundo principio).

Podrían haberse propuesto otras interpretaciones del término entropía, en particular entropía-flecha del tiempo, pero esto alargaría demasiado este trabajo, entendiéndose que es de sobras conocida.

### CONCLUSIONES

De acuerdo con nuestro objetivo fundamental, creemos que se han expuesto consideraciones suficientes para reflexionar sobre la continua utilización del término desorden asociado al concepto de entropía. Entendemos que este término no es imprescindible y puede ser sustituido sin dificultad por otros que no sean incorrectos. Puede desde luego seguir utilizándose, siempre y cuando se especifique claramente que por desorden, entendemos algo más que el desorden espacial.

Finalmente proponemos se reflexione seriamente sobre la necesidad de incorporar los principios de la Termodinámica en un lugar adecuado y con la extensión que merece en el currículo de la asignatura.

### BIBLIOGRAFIA:

- BRIDGMAN, 1941, *The Nature of Thermodynamics* (Harvard University Press, Cambridge, Mass).
- BRILLOUIN, L. 1959, *La science et la théorie de l'information*, (Masson, Paris).
- CASTELLAN, G.W., 1975, *Fisicoquímica* (Fondo Educativo Interamericano, Mexico).
- COSTA DE BEAUREGARD, O., 1963, *Le Second Principe de la Science du Temps - Entropie, Information, Irreversibilité* (Editions du Seuil, Paris).
- DANCHIN, A., 1978, Entropie et ordre biologique. *La Recherche*, 92, pp. 788-791.
- DENBIGH, K., 1971 *The Principles of Chemical Equilibrium* (University Press, Cambridge).

- MOROWITZ, H.J., 1968, *Energy Flow in Biology*, Academic Press, New York).
- MORWICK, J., 1975, L'entropie, peut-on l'enseigner dans les lycées?. *Education in Chemistry*, 13, pp. 5-6.
- OGBORN, J., 1974, Pour l'enseignement de la thermodynamique au lycée. *Education in Chemistry*, 11, p.11-16.
- TEJERINA, F., 1976, *Termodinámica. Vol 1* (Parainfo, Madrid).
- WRIGHT, G.P., 1974, Contre l'enseignement de la thermodynamique au lycée. *Education in Chemistry*, 11, pp. 9-10.