

ENTROPÍA, ENERGÍA LIBRE Y DISTRIBUCIÓN CANÓNICA DE GIBBS

Joaquín González Álvarez

Sabido es que para una máquina térmica ideal se cumple que:

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

(Q , calor, T temperatura)

Analicemos la relación Q/T . Q en realidad es un proceso, por lo que escribimos δQ en vez de Q . Esto no puede representarse por dQ porque no sería una diferencial exacta ya que Q no es una función de estado, la variación de Q no es igual a la diferencia entre un valor de Q en el estado inicial y su valor en el estado final, ya que la diferencia entre esos dos estados dependerá del "trayecto" de un estado al otro. De modo que representamos la variación de Q así: δQ . A la relación $\delta Q/T$ siendo T constante se le denomina *entropía* S , y es una de las magnitudes más importantes de la ciencia y su concepto tiene múltiples implicaciones no sólo científicas si no también filosóficas.

La fórmula de definición del concepto entropía está implícita en la expresión $dS = \delta Q/T$. Fijarse que para S si utilizamos la d de diferencial porque S sí es una función de estado. Puede hablarse de un estado de entropía S pero no de un estado de calor Q . Los matemáticos pueden advertir que $1/T$ es un factor de integración que lo que no es diferencial exacta la transforma en diferencial exacta. (Consultar un texto de Ecuaciones Diferenciales).

La entropía en un sistema aislado es una magnitud que siempre tiende a aumentar como se verá más adelante. Uno de los múltiples enunciados de la Segunda Ley de la Termodinámica lo constituye lo que acabamos de afirmar del valor de la entropía.

Veamos la variación de entropía en la expansión isotérmica de un gas ideal.

Por la Primera Ley de la Termodinámica. En nuestro caso:

$$TdS = pdV \quad (1)$$

Sabemos que $pV = nRT$, donde n es el número de moles del gas que se expande de V' a V'' . Integrando (1) se tiene:

$$S'' - S' = nR \ln(V''/V') \quad (2)$$

Podemos llamar al volumen de una molécula V_m y $W' = V'/V_m$ al número de posiciones (microestados) que puede ocupar una molécula en el volumen inicial y $W'' = V''/V_m$.

Cuando se trata de N moléculas, el número microestados es

$$W' = (V'/V_m)^N$$

y similar fórmula para W'' .

Para continuar los razonamientos hallemos la relación entre W'' y W' :

$$W''/W' = (V''/V')^N \quad (3)$$

Sabiendo que $N = nN_A$ donde n número de moles del gas y N_A número de Avogadro, apliquemos logaritmo neperiano \ln a ambos lados de (3):

$$\ln(W''/W') = nN_A \ln(V''/V')$$

y por (2) y (3), sabiendo que $R = k N_A$ donde k constante de Boltzmann, se tiene:

$$S = k \cdot \ln W \quad (4)$$

donde hemos llamado W (probabilidad termodinámica) a W''/W' y S a $S'' - S'$.

En (4) tenemos la muy importante ecuación probabilística de S la cual nos muestra que a mayor número de posiciones (microestados) que pueden ocupar las moléculas en el volumen del gas, esto es, mientras mas "regadas", desordenadas puedan estar, mayor es la entropía. Como espontáneamente un gas tiende a expandirse, "regarse", vemos cumplirse que la entropía tiende a aumentar espontáneamente y que la entropía es una medida del desorden.

La ecuación (4) está como epitafio en la tumba de Ludwig Boltzmann.

Otra magnitud termodinámica de importancia similar a la de entropía es la llamada *Energía Libre de Gibbs* o simplemente *Energía Libre* la cual representaremos por G . Introduciremos el tratamiento de la Energía Libre mediante el siguiente proceso que proponemos.

Recordemos una de las Ecuaciones Canónicas:

$$dp/dt = -\partial H/\partial a$$

donde es H la energía interna, a la coordenada generalizada y el primer miembro es la fuerza generalizada A .

De modo que $-A da = dH$ e integrando obtenemos

$$-Aa = H + \text{magnitud independiente de } a.$$

Comparando esta expresión con la de la Primera Ley identificamos la magnitud (especie de constante de integración) con $-Q$ y al primer miembro con el trabajo realizado por el sistema con signo negativo lo cual es consecuente con la definición

matemática de la Energía Libre G . Si además realizamos la sustitución $Q=TS$ obtendremos

$$G=H-TS \quad (5)$$

Expresión de la Energía Libre.

El análisis de (5) nos permite llegar a conclusiones muy importantes. En los procesos espontáneos naturales ya vimos que la entropía aumenta (proceso entrópico), por lo cual según (5), la energía libre disminuye (proceso exoergónico). Pero es el caso, que se efectúan procesos biológicos como la síntesis de las proteínas, evidentemente un ordenamiento, una disminución de entropía (proceso antientrópico y endoergónico) los cuales para su realización se necesita su conjugación con procesos entrópicos (y por tanto endoergónicos) que garanticen el aumento neto de entropía que estipula la Segunda Ley. En el caso de la síntesis de las proteínas la conjugación compensante se ejecuta por la descomposición de glúcidos (entrópica y exoergónica obviamente) mediante adenil-trifosfato ATP en un proceso conocido como glicolisis.

En la disciplina llamada Física Estadística, se estudian los procesos termodinámicos desde el punto de vista del comportamiento de los componentes microscópicos de los sistemas, y como dado el enorme número de dichos componentes es imposible seguirlos dinámicamente independientes, se acude a los métodos de la Estadística Matemática.

Así como la Dinámica Clásica se basa en la ecuación fundamental de Newton y la Electrodinámica en las ecuaciones de Maxwell, todas ejemplos de simplicidad estructural, sinteticidad y elegancia, así en Física Estadística existe la simple estructuralmente, sintética y elegante ecuación de *Distribución Canónica de Gibbs* a partir de la cual pueden derivarse todas las relaciones termodinámicas clásicas y cuánticas. En Física Estadística se deduce la Ecuación de Gibbs por medios estrictamente estadísticos los cuales requieren de un conocimiento especializado un tanto complejo que nos obliga en este trabajo exclusivamente didáctico a limitarnos a mostrar la relación ente las ecuaciones (4) y (5) y la Ecuación de Gibbs de la forma que proponemos a continuación.

Sustituimos (4) en (5), ponemos θ (temperatura absoluta energética) en lugar de kT y despejamos $\ln W$: $\ln W = (H - G)/\theta$, lo cual lleva a

$$W = \exp\left(\frac{H - G}{\theta}\right)$$

que es la Ecuación de Gibbs, fundamental de la Física Estadística, a partir de la cual se derivan todas las relaciones estudiadas en esa importante disciplina.

Bibliografía recomendada

Terlietski, Y, P.; Física Estadística.
Volkenshtein, M. V.; Biofísica.

Joaquín GONZÁLEZ ÁLVAREZ
j.gonzalez.a@hotmail.com