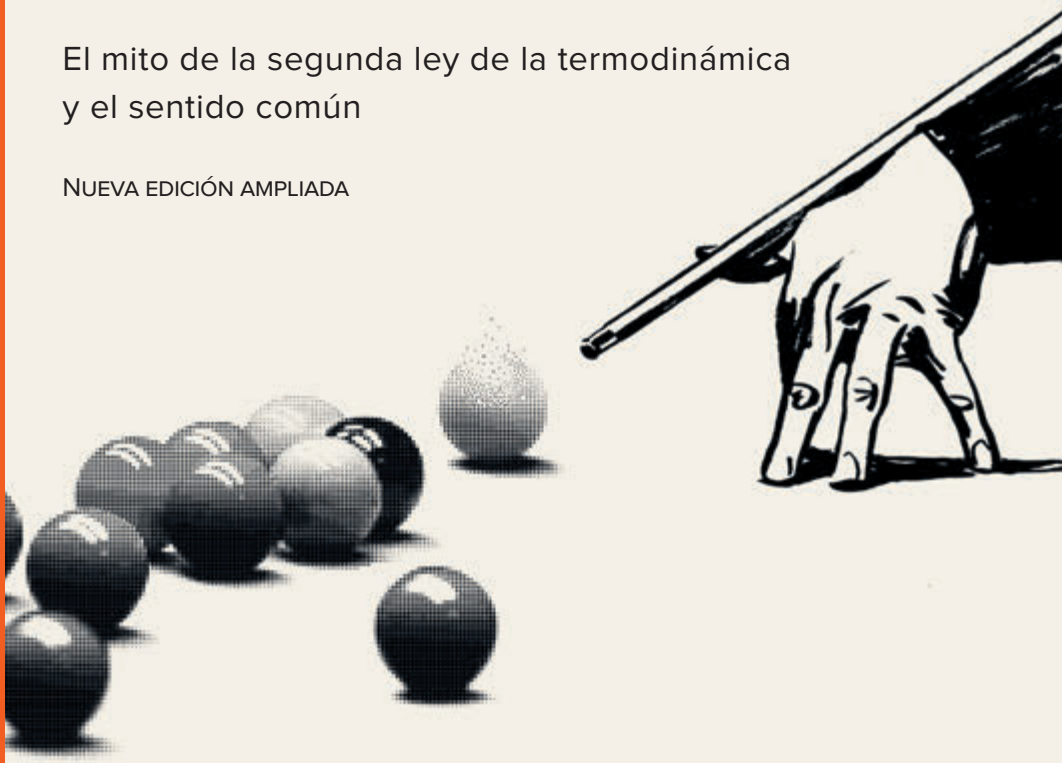
METATEMAS

Arieh Ben-Naim

La entropía desvelada

El mito de la segunda ley de la termodinámica y el sentido común

NUEVA EDICIÓN AMPLIADA



TUSQUETS EDITORES

Arieh Ben-Naim

LA ENTROPÍA DESVELADA

El mito de la segunda ley de la termodinámica y el sentido común

Traducción de Ambrosio García Leal

TUSQUETS EDITORES

Título original: *Entropy Demystified. The Second Law Reduced to Plain Common Sense*

1.ª edición: noviembre de 2011
1.ª edición en esta presentación: noviembre de 2017

© 2007, 2016 by World Scientific Publishing Co. Pte., Ltd.

© de la traducción: Ambrosio García Leal, 2011
Reservados todos los derechos de esta edición para
Tusquets Editores, S.A. - Avda. Diagonal, 662-664 - 08034 Barcelona
www.tusquetseditores.com
ISBN: 978-84-9066-455-1
Depósito legal: B. 16.265-2017
Fotocomposición: David Pablo
Impresión y encuadernación: Liberdúplex, S.L.
Impreso en España

Queda rigurosamente prohibida cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación total o parcial de esta obra sin el permiso escrito de los titulares de los derechos de explotación.

Índice

Prefacio a la segunda edición 11
Prefacio a la edición revisada 13
Prefacio a la primera edición 17
Programas para simular algunos juegos del libro . . . 33

1. Introducción, y una breve historia de la segunda ley de la termodinámica 35
La formulación no atomista de la segunda ley, 35 - La formulación atomista de la segunda ley, 42

2. Una breve introducción a la teoría de la probabilidad, la teoría de la información, y todo lo demás . . 51
La definición clásica, 61 - La definición de frecuencia relativa, 63 - Sucesos independientes y probabilidad condicionada, 65 - Tres advertencias, 71 - Una cucharada de teoría de la información, 79 - Una pizca de matemáticas, física y química, 88 - Un problema de lotería, 94 - Un problema de orden-desorden, 96 - Un desafío, 97 - Respuestas a los problemas, 100

3. Jugando con dados reales 105
Un dado, 105 - Dos dados, 106 - Tres dados, 110 - Cuatro dados y más, 112

4. Jugando con dados simplificados, y una apreciación preliminar de la segunda ley 119

Dos dados; $N = 2$, 121 - Cuatro dados; $N = 4$, 124 - Diez dados; $N = 10$, 127 - Cien dados; $N = 100$, 132 - Mil dados; $N = 1000$, 133 - Diez mil dados; $N = 10^4$ y más allá, 136

5. Cómo experimentar la segunda ley con los cinco sentidos 141
Con la visión, 142 - Con el olfato, 144 - Con el gusto, 146 - Con el oído, 148 - Con el tacto, 149

6. Por último, apliquemos el sentido común 153

7. Del mundo de los dados al mundo real 169
La correspondencia con el proceso de expansión, 170 - La correspondencia con el proceso de desasimilación, 179 - Resumen de la evolución del sistema hacia el estado de equilibrio, 185 - Mezcla de tres componentes, 192 - Transferencia de calor de un gas caliente a un gas frío, 194 - Test de comprensión de la segunda ley, 200 - Breve resumen sobre el significado de la entropía, 205

8. Reflexiones sobre el estatuto de la segunda ley de la termodinámica como ley física 217
¿Cuál es la fuente del misterio?, 220 - La asociación de la entropía con el «desorden», 226 - La asociación de la entropía con la información perdida, 229 - ¿Está íntimamente asociada la segunda ley con la flecha del tiempo?, 237 - ¿Es la segunda ley de la termodinámica una ley física?, 241 - ¿Podemos prescindir de la segunda ley?, 244

Apéndices
Notas. 249
Referencias y lecturas recomendadas. 267

1
Introducción, y una breve historia de la segunda ley de la termodinámica

En este capítulo presento algunos hitos importantes en la historia de la segunda ley de la termodinámica. También presento unas cuantas formulaciones de la segunda ley de una manera descriptiva. Al hacerlo, necesariamente sacrifico la precisión. Lo importante aquí no es una discusión formal de la segunda ley, sino ofrecer una descripción cualitativa de los tipos de fenómenos que llevaron a los científicos decimonónicos a formularla.

Hay muchas formulaciones de la segunda ley de la termodinámica. Las agrupamos en dos clases conceptualmente distintas: no atomistas y atomistas.

La formulación no atomista de la segunda ley[1]

Tradicionalmente, el nacimiento de la segunda ley se asocia al nombre de Sadi Carnot (1796-1832). Aunque no fue el propio Carnot quien formuló la segunda ley,[2] su obra estableció los cimientos sobre los que Clausius y Kelvin edificaron la segunda ley unos años más tarde.

Carnot estaba interesado en los motores térmicos, más concretamente en la eficiencia de los motores térmicos. Permítaseme describir el más simple de tales motores (figura 1.1). Supongamos que tenemos un recipiente de volumen V que contiene un fluido, gas o líquido. La parte superior del recipiente está sellada por un pistón móvil. Este sistema se deno-

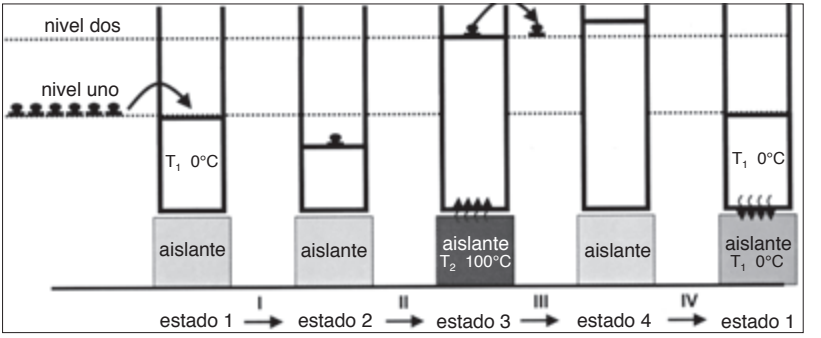


Figura 1.1. Motor térmico.

mina motor térmico. El recipiente está inicialmente en el estado 1, térmicamente aislado, y está a una temperatura T_1, digamos 0 ºC. En el primer paso del funcionamiento de este motor (paso I) colocamos un peso sobre el pistón, con lo que el gas se comprime un tanto y el sistema pasa al estado 2. Luego ponemos el recipiente en contacto con un reservorio de calor (paso II), que no es más que un cuerpo muy grande a temperatura constante, digamos T_2 = 100 ºC. Se establece así un flujo de energía térmica del reservorio de calor al motor. Para simplificar, suponemos que el reservorio de calor es inmenso en comparación con el tamaño del motor. En la figura 1.1, el reservorio de calor está debajo del motor, aunque en realidad debería rodearlo por entero. De esta manera nos aseguramos de que, una vez alcanzado el equilibrio, el sistema estará a la misma temperatura que el reservorio, T_2, y aunque el reservorio haya «perdido» algo de energía, su temperatura no cambiará apreciablemente. A medida que el gas (o líquido) del motor se calienta, se expande, y al hacerlo levanta el pistón móvil. En este paso el motor hace un trabajo útil: levantar un peso colocado sobre el pistón del nivel 1 al nivel 2. El sistema se sitúa ahora en el estado 3. Hasta este punto, el motor ha absorbido cierta cantidad de energía en la forma de calor transferido del reservorio al gas, lo que le permite realizar un trabajo (en este caso, levantar un peso, que a su vez podría hacer girar las ruedas de un tren, produ-

cir electricidad, etcétera). Si se retira el peso (paso III) el gas se expande aún más. Llegamos así al estado 4 final.

Si queremos convertir este dispositivo en un motor que realice un trabajo útil de manera repetida, como levantar pesos del nivel 1 al nivel 2, tenemos que completar un ciclo. Para ello tenemos que devolver el sistema a su estado inicial, esto es, enfriar el motor hasta la temperatura T_1 inicial (paso IV). Esto puede lograrse acoplando el recipiente a un reservorio de calor o termostato a 0 ºC (de nuevo suponemos que el reservorio de calor es mucho mayor que nuestro sistema, por lo que su temperatura prácticamente no se ve afectada por el calor robado al motor). Una vez enfriado el motor hasta su temperatura inicial T_1, habremos vuelto al estado inicial y el ciclo puede volver a comenzar.

Esto no es exactamente lo que se conoce como ciclo de Carnot, pero tiene todos los elementos de un motor térmico que realiza trabajo a base de operar entre dos temperaturas, T_1 y T_2.

El efecto neto de los ciclos repetidos es que el calor, o energía térmica, es bombeado al interior del motor desde un cuerpo a temperatura elevada T_2 = 100 ºC. Se hace trabajo al levantar un cuerpo, y otra cantidad de energía térmica es bombeada del motor a un cuerpo a baja temperatura T_1 = 0 ºC. El auténtico ciclo de Carnot es diferente en algunos aspectos, siendo la diferencia más importante que todos los procesos se efectúan de manera sumamente lenta y gradual. Técnicamente, se dice que los procesos son cuasiestáticos. A veces también se habla de procesos reversibles, aunque este término se aplica también a otro tipo de procesos donde la entropía no cambia. Por eso es más apropiado y preferible hablar de procesos cuasiestáticos. Pero estos detalles no nos incumben aquí.

Carnot estaba interesado en la *eficiencia* de un motor térmico en condiciones ideales (pistón de masa nula, fricción nula, sin pérdidas de calor, etcétera).

Cuando se publicó el trabajo de Carnot en 1824,[3] se creía que el calor era una suerte de fluido, conocido como *calóri-*

co. El principal interés de Carnot era el límite de la eficiencia de los motores térmicos. Lo que encontró es que la eficiencia límite depende sólo de la diferencia de temperaturas, y no de la sustancia empleada en el motor (el gas o líquido concreto). Más tarde se demostró que la eficiencia del motor idealizado de Carnot no podía ser superada por ningún motor real. Esto puso la primera piedra de la formulación de la segunda ley y preparó el camino para la introducción de un nuevo término: «entropía».

El primero que formuló la segunda ley de la termodinámica fue William Thomson (1824-1907), después conocido como Lord Kelvin. Básicamente, la formulación de Kelvin establece que no puede haber ningún motor cíclico cuyo *único* efecto sea bombear energía de un reservorio de calor y convertirla completamente en trabajo.

Aunque tal motor no incumpliría la primera ley de la termodinámica (la ley de conservación de la energía total), la segunda ley imponía una limitación sobre la cantidad de trabajo que puede obtenerse de un motor que opera entre dos reservorios de calor a diferente temperatura.

En pocas palabras, reconociendo que el calor es una forma de energía, la segunda ley de la termodinámica establece que es imposible convertir del todo calor (energía térmica) en trabajo (aunque lo contrario sí es posible: el trabajo puede convertirse del todo en calor, como cuando se agita un fluido mediante un agitador magnético o haciendo girar unas palas mecánicamente). Esta imposibilidad se expresa a veces como la «imposibilidad del movimiento perpetuo de segunda especie». Si tal «movimiento perpetuo» fuera posible, se podría recurrir al enorme reservorio de energía térmica de los océanos para impulsar un barco, dejando sólo una estela de agua ligeramente más fría. Por desgracia, esto es imposible.

Otra formulación de la segunda ley de la termodinámica fue ofrecida posteriormente por Rudolf Clausius (1822-1888). Básicamente, la formulación de Clausius no es más que lo que todos hemos comprobado alguna vez: el calor siempre

fluye de un cuerpo más caliente (que se enfría en el proceso) a un cuerpo más frío (que se calienta). Nunca observamos que el proceso inverso tenga lugar de manera espontánea. La formulación de Clausius establece que no existe ningún proceso espontáneo cuyo efecto neto sea únicamente la transferencia de calor de un cuerpo frío a un cuerpo caliente. Por supuesto, podemos conseguir este flujo inverso de calor ejerciendo un trabajo sobre el fluido (que es como se consigue la refrigeración). Lo que Clausius afirmó es que el proceso de transferencia de calor de un cuerpo caliente a otro frío cuando se ponen en contacto, que es un proceso espontáneo, no puede observarse en sentido contrario. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 1.2, donde dos cuerpos inicialmente aislados se ponen en contacto térmico.

Aunque las formulaciones de Kelvin y de Clausius son distintas, en realidad son equivalentes. Esto no es evidente de entrada, pero su equivalencia es fácil de demostrar mediante un argumento simple que puede encontrarse en cualquier texto elemental de termodinámica.

Hay muchas otras formulaciones o expresiones de la segunda ley de la termodinámica. Por ejemplo, si se deja que un gas confinado en un volumen V se expanda, siempre lo hará en una dirección (figura 1.3). El gas se expandirá hasta llenar por entero el nuevo volumen, digamos $2V$. Nunca veremos una inversión espontánea de este proceso, de manera que un gas que ocupe un volumen $2V$ nunca convergerá en un volumen menor, digamos V.

Hay otros procesos con los que todos estamos familiarizados, que proceden en un sentido y nunca en el contrario, como los representados en las figuras 1.2, 1.3, 1.4 y 1.5. El calor fluye de las temperaturas altas a las bajas; los materiales fluyen de las concentraciones altas a las bajas; dos gases se mezclan espontáneamente, y una gota de tinta que caiga en un vaso de agua se difuminará espontáneamente en el líquido hasta que el agua quede homogéneamente teñida (figura 1.5). Nunca veremos el proceso inverso.

Figura 1.2.

Figura 1.3.

Figura 1.4.

Todos estos procesos tienen algo en común, y es que proceden en un sentido, y nunca en el contrario de manera *espontánea*. Pero no estaba ni mucho menos claro que todos obedecieran a una misma ley de la naturaleza. Fue Clausius quien apreció el principio general común a todos estos procesos. Recordemos que la formulación de Clausius de la segunda ley no es más que un enunciado de algo con lo que todos estamos familiarizados. La grandeza del logro de Clausius reside en su portentosa intuición de que todos los procesos espontáneos descritos están gobernados por una misma ley, y de que hay una magnitud que rige el curso de los hechos, una magnitud que, en los procesos espontáneos, siempre cambia en el mismo sentido. Esto se ligó a una flecha o vector orientado en un sentido del eje temporal.[4] Fue Clausius quien introdujo el término «entropía», cuya elección justificó así:[5]

> Prefiero acudir a las lenguas muertas para los nombres de magnitudes científicas importantes, para que tengan el mismo significado en todas las lenguas vivas. En consecuencia, pro-

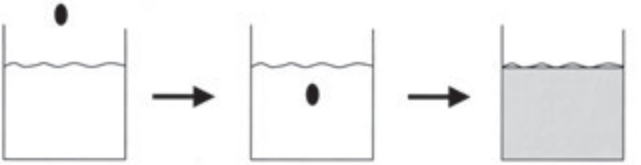


Figura 1.5.

> pongo llamar a *S* la *entropía* de un cuerpo, que en griego significa «transformación». He acuñado deliberadamente la palabra entropía por su similitud con *energía*, porque ambas magnitudes son tan análogas en su significado físico que una analogía terminológica me parece útil.

En el *Merriam-Webster's Collegiate Dictionary* (2003), el vocablo «entropía» se define como: «Cambio, giro literario, medida de la energía no utilizable en un sistema termodinámico cerrado... medida del grado de orden del sistema...».

Como discutiremos en el capítulo 8, el término «entropía» en el sentido de Clausius es inadecuado. Pero cuando fue acuñado, el significado molecular de la entropía no se conocía ni entendía. De hecho, como veremos más adelante, la entropía no es la «transformación» (ni el «cambio» o «giro»): es algo que se *transforma* o *cambia* o *evoluciona* en el tiempo.

Con la introducción del nuevo concepto de entropía, ya se podía proclamar la formulación general de la segunda ley. En cualquier proceso espontáneo que tiene lugar en un sistema aislado, la entropía nunca disminuye. Esta formulación, que es muy general y abarca multitud de procesos, sembró la semilla del misterio asociado al concepto de entropía, el misterio de una magnitud que no se rige por una ley de conservación.

En física estamos acostumbrados a las leyes de conservación, lo cual tiene sentido: ni la materia se crea de la nada, ni la energía es gratis. Tendemos a concebir una ley de conservación como algo «comprensible», algo que «tiene sentido».

Ahora bien, ¿cómo puede una magnitud aumentar indefinidamente, y por qué? ¿Qué es lo que impulsa esa subida inexorable? No es sorprendente que la segunda ley estuviera cubierta por un velo de misterio. De hecho, en el contexto de la teoría macroscópica de la materia, la segunda ley de la termodinámica es inexplicable. Y podría haber permanecido en el misterio de no ser por el descubrimiento de la teoría atómica de la materia y su aceptación por parte de la comunidad científica. Así, con la formulación macroscópica llegamos a un callejón sin salida en nuestra comprensión de la segunda ley de la termodinámica.

La formulación atomista de la segunda ley

Antes del desarrollo de la teoría cinética del calor (que se basaba en el reconocimiento de la teoría atómica de la materia), la termodinámica se aplicaba sin referencia alguna a la composición de la materia, como si ésta fuera un continuo. En este contexto la entropía no admitía más interpretación. En sí mismo, esto no es inusual. Cualquier ley física acaba en un callejón sin salida que debemos aceptar como tal, sin pretender mayor comprensión. Además, la segunda ley se formuló como una ley absoluta: la entropía *siempre* aumenta en cualquier proceso espontáneo en un sistema aislado. Esto no es diferente de cualquier otra ley; por ejemplo, las leyes de Newton se cumplen *siempre*, sin excepción. («Siempre» en el dominio de los fenómenos estudiados en la época, al que ahora nos referimos como mecánica clásica.)

Un paso de gigante en nuestra comprensión de la entropía y de la segunda ley de la termodinámica lo dio Boltzmann con su interpretación estadística de la entropía, la famosa relación entre la entropía y el número total de microestados de un sistema caracterizado macroscópicamente por una energía, un volumen y un número de partículas dados. Ludwig

Boltzmann (1844-1906),[6] junto con Maxwell y muchos otros, construyeron lo que hoy se conoce como la teoría cinética de gases, o la teoría cinética del calor. Esto no sólo condujo a la identificación de la temperatura, que podemos percibir con nuestro sentido del tacto, con el movimiento de las partículas que constituyen la materia, sino también a la interpretación de la entropía sobre la base del número de estados accesibles al sistema.

Boltzmann introdujo la formulación atomista de la entropía en dos pasos. Primero definió una magnitud que denotó como H, y demostró que, como resultado de las colisiones moleculares y unos cuantos supuestos, siempre disminuye y alcanza un mínimo en el equilibrio. Es lo que Boltzmann llamó «teorema del mínimo», más adelante conocido como el *teorema H* de Boltzmann (publicado en 1872). Además, Boltzmann demostró que un sistema de partículas con cualquier distribución inicial de velocidades moleculares alcanzará el equilibrio térmico. En ese punto, H alcanza su valor mínimo, y la distribución de velocidades resultante será necesariamente la llamada distribución de Maxwell (véase el capítulo 7).

En aquella época, la teoría atómica de la materia aún no estaba establecida ni contaba con una aceptación universal. Aunque la idea de «átomo» llevaba más de dos mil años rondando en la mente de los científicos, no había evidencias convincentes de su existencia. No obstante, la teoría cinética del calor podía explicar la presión y la temperatura de un gas. ¿Y la entropía, la magnitud introducida por Clausius sin ninguna referencia a la composición molecular de la materia?

Boltzmann advirtió que su magnitud H tenía un comportamiento similar al de la entropía. Para obtener una magnitud que siempre *aumente* con el tiempo y permanezca constante una vez que el sistema haya alcanzado el equilibrio térmico no hay más que redefinir la entropía como el negativo de H.[7]

El teorema *H* de Boltzmann fue criticado no sólo por científicos como Ernst Mach (1838-1916) y Wilhelm Ostwald (1853-1932), quienes no creían en la existencia de los átomos, sino también por sus colegas y amigos. Por ejemplo, Loschmidt escribió en 1876 que la segunda ley no puede ser resultado de un principio puramente mecánico.

La esencia de las críticas (lo que se conoce como objeción o paradoja de la reversibilidad) es el conflicto aparente entre la simetría temporal[8] de las ecuaciones newtonianas del movimiento y la asimetría temporal del comportamiento de la *H* de Boltzmann. Este conflicto entre la reversibilidad del movimiento molecular y la irreversibilidad de la magnitud *H* era profundo e irreconciliable. ¿Cómo puede derivarse una magnitud que diferencia el pasado del futuro (porque siempre aumenta con el paso del tiempo) de unas ecuaciones del movimiento que no distinguen en absoluto entre pasado y futuro? Las ecuaciones de Newton pueden emplearse para predecir la evolución de las partículas tanto hacia atrás como hacia delante en el tiempo. En el teorema *H* se entretejían argumentos tanto mecánicos como probabilísticos. Pero el dominio de la mecánica es determinista y simétrico, mientras que el de la probabilidad es estocástico y asimétrico. Este conflicto se tomó como un defecto fatal del resultado de Boltzmann. Se sospechaba que tenía que haber algún error de razonamiento, o incluso que el error estaba en admitir la naturaleza atómica de la materia. Esto supuso un revés para el teorema de Boltzmann, y quizás una victoria (provisional) para los antiatomistas.

La réplica de Boltzmann a la objeción de la reversibilidad fue que su teorema se cumplía casi siempre, pero que en algunos casos muy raros podía ocurrir que *H* aumentara, o la entropía disminuyera, con el tiempo.[9]

Esto era insostenible. La segunda ley de la termodinámica, como cualquier otra ley de la física, se concebía y proclamaba como absoluta: no cabían las *excepciones*, por infrecuentes que fueran. Nadie había observado nunca una

violación de la segunda ley. Al igual que no hay excepciones de las ecuaciones newtonianas del movimiento, no debería haber excepciones de la segunda ley, ni siquiera en casos raros. La segunda ley debe ser absoluta e inviolable. En esta fase había dos visiones aparentemente distintas de la segunda ley. Por un lado estaba la ley clásica, no atomista y absoluta, formulada por Clausius y Kelvin, sintetizada en la aserción de que la entropía nunca disminuye en un sistema aislado. Por otro lado estaba la formulación atomista de Boltzmann, que afirmaba que la entropía aumenta «casi siempre», pero que hay excepciones, aunque son muy raras. Boltzmann proclamaba que la entropía podía disminuir, que esto no era *imposible*, sino sólo *improbable*.[10] Sin embargo, en vista de que todas las observaciones aparentemente sustentaban el carácter *absoluto* de la segunda ley, parecía que Boltzmann saldría derrotado, y con él la visión atomista de la materia.

A pesar de las críticas, Boltzmann no cedió, sino que reformuló su concepción de la entropía. En vez del teorema *H*, que tenía una columna en el campo de la mecánica y otra en el de la probabilidad, Boltzmann afianzó firmemente ambas columnas en los cimientos de la probabilidad. Ésta era una manera de razonar radicalmente nueva y ajena a la física. Por aquel entonces, la probabilidad no formaba parte de la física (y ni siquiera de las matemáticas). Boltzmann proclamó que la entropía (en su interpretación atomista) es igual al logaritmo del número total de configuraciones de un sistema. En esta nueva y osada formulación no había rastro de las ecuaciones del movimiento de las partículas. Parecía una definición *ad hoc* de una magnitud desprovista de física, una mera cuestión de *contar* el número de posibilidades, el número de estados o el número de configuraciones. Esta entropía atomista entrañaba la previsión de excepciones, de manera que podía disminuir, si bien con una probabilidad extremadamente baja. En aquel momento, el que la formulación de Boltzmann dejara abier-

ta la posibilidad de excepciones parecía *debilitar* su validez en comparación con la formulación no atomista, absoluta e inviolable, de la segunda ley. En el capítulo 8 volveremos sobre este punto y veremos que, de hecho, la posibilidad intrínseca de excepciones refuerza más que debilita la formulación atomista.

Las dos visiones irreconciliables de la segunda ley parecían haber conducido a un estado de estancamiento. La formulación de Boltzmann sólo se impuso después de que la teoría atómica de la materia contara con una aceptación plena. Por desgracia para Boltzmann, esto no ocurrió hasta después de su muerte en 1906.

Un año antes, un artículo teórico decisivo de Einstein sobre el movimiento browniano abrió el camino de la victoria para la visión atomista de la materia. A primera vista, este asunto no parecía tener nada que ver con la segunda ley.

El movimiento browniano fue descrito por el botánico inglés Robert Brown (1773-1858). El fenómeno es muy simple: si se observa al microscopio una suspensión de partículas diminutas, como granos de polen, en agua, se observa que se mueven de manera aparentemente aleatoria. Inicialmente se pensó que este movimiento incesante era causado por microorganismos. Pero Brown y otros mostraron que el mismo fenómeno se daba con partículas inorgánicas dispersas en el líquido.

Albert Einstein (1879-1955) fue el primero en proponer una teoría del movimiento browniano. Einstein creía en la constitución atómica de la materia, y también era un partidario incondicional de Boltzmann. (Curiosamente, Einstein, quien ensalzaba a Boltzmann por su visión probabilística de la entropía, nunca aceptó la interpretación probabilística de la mecánica cuántica.) Lo que Einstein propuso es que, si tenemos un número enorme de átomos o moléculas agitándose aleatoriamente en un líquido, es de esperar que haya fluctuaciones. Si en el líquido se introducen partículas minúsculas (a escala macroscópica, pero todavía grandes en compara-

ción con las dimensiones de las moléculas del líquido), éstas sufrirán un «bombardeo» molecular aleatorio. De vez en cuando se darán asimetrías en este bombardeo de moléculas de líquido sobre las partículas suspendidas, y el resultado será un movimiento zigzagueante.

En 1905, Einstein publicó una teoría de este movimiento aleatorio como parte de su tesis doctoral.[11] En cuanto su teoría fue corroborada por los experimentadores —en particular Jean Perrin (1870-1942)—, la aceptación de la visión atomista se hizo inevitable. La termodinámica clásica, basada en la naturaleza *continua* de la materia, no deja lugar a las fluctuaciones. Lo cierto es que en un sistema macroscópico las fluctuaciones son extremadamente pequeñas. Por eso no las observamos a escala macroscópica. Pero a la escala de las diminutas partículas brownianas, las fluctuaciones se magnifican y se hacen observables. La aceptación de la constitución atómica de la materia conllevó la aceptación de la expresión de Boltzmann de la entropía. Hay que decir que esta formulación de la entropía se implantó rápidamente y no quedó afectada ni modificada por las dos grandes revoluciones de la física a principios del siglo XX: la mecánica cuántica y la relatividad.[12] La puerta para la comprensión de la entropía estaba ahora abierta de par en par.

La asociación de la entropía con el número de configuraciones y sus probabilidades era ahora incuestionable desde el punto de vista de la dinámica de las partículas. Pero esto no era fácil de comprender y aceptar en una época en la que la probabilidad aún no formaba parte de la física.

Casi al mismo tiempo que Boltzmann publicaba su interpretación de la segunda ley, Willard Gibbs (1839-1903) concibió la teoría mecanoestadística de la materia, aplicando un enfoque puramente probabilístico y estadístico. El éxito aplastante del enfoque de Gibbs, basado en postulados probabilísticos,[13] nos ha dado la seguridad de que un sistema de una enormidad de partículas, aunque en última instancia esté gobernado por las leyes del movimiento, se comportará de

manera aleatoria y caótica, y que prevalecerán las leyes probabilísticas.

La relación de la entropía con el número de estados de un sistema no basta para explicar su comportamiento. Debemos suplementar dicha relación con tres hechos y supuestos fundamentales. Primero, que el número de partículas, y aún más el de microestados, es enorme. Segundo, que todos estos estados son igualmente probables y, por ende, tienen las mismas posibilidades de ser visitados por el sistema. Tercero, y principal, que en el equilibrio el número de *microestados* consistentes con (o pertenecientes a) el *macroestado* observado es casi igual al número *total* de microestados posibles. Volveremos sobre estos aspectos de un sistema físico en los capítulos 6 y 7.

Con estos supuestos suplementarios, que cristalizarían en una teoría firme de la termodinámica estadística, la formulación atomista de la entropía obtuvo una victoria decisiva. La formulación no atomista de la segunda ley todavía se enseña y se aplica con éxito. No hay nada erróneo en ella, salvo que no revela, ni puede revelar, el secreto que esconde el concepto de entropía.

La relación heurística de Boltzmann entre la entropía y el logaritmo del número total de estados[14] abrió la puerta al desciframiento del significado de la entropía. Pero aún tenemos que dar unos cuantos pasos más para atravesar la niebla y disipar el misterio que rodea la entropía.

Podemos llegar a esta meta a través de varias rutas. Expondré las dos principales. Una se basa en la interpretación de la entropía a partir de la extensión del desorden en un sistema,[15] mientras que la otra tiene que ver con la interpretación de la entropía a partir de la cantidad de información perdida en el sistema.[16]

La primera ruta, la más clásica y popular, parte de la propia interpretación de Boltzmann de la entropía: un gran número de estados concebiblemente implica gran cantidad de desorden. Esto ha llevado a la lectura corriente de la segunda

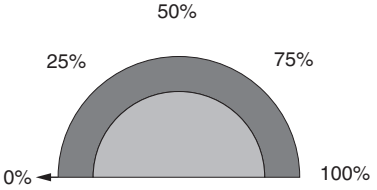
ley de la termodinámica como que «la Naturaleza procede del orden al desorden».

En mi opinión, aunque esta interpretación de la entropía según el orden-desorden resulta intuitivamente clara en muchos casos, no siempre es válida. Desde un punto de vista cualitativo, puede decirnos *qué* es lo que cambia en algunos procesos espontáneos (aunque no en todos). Hay muchos ejemplos en los que el incremento de entropía va aparejado a un incremento del «orden». Y aunque fuera cierto que el «desorden» se correlaciona con la entropía, esto no da respuesta a la cuestión de *por qué* la entropía siempre aumenta.[17]

La segunda ruta, aunque menos popular entre los científicos, es la que considero la mejor. En primer lugar, porque la cantidad de *información* es una magnitud mejor *definida*, cuantitativa y objetivamente, mientras que el orden y el desorden son conceptos no tan bien definidos. En segundo lugar, la información, o más bien la información perdida, puede usarse para dar respuesta a la pregunta de qué es lo que cambia en *cualquier* proceso espontáneo. «Información» es una palabra familiar; como los términos «energía», «fuerza» o «trabajo», no suscita ningún misterio. Su medida se define con precisión en el marco de la teoría de la información. Esta magnitud retiene el significado básico de *información* con el que estamos familiarizados. No ocurre así cuando apelamos al «desorden» para describir lo que cambia. Discutimos esto en los capítulos 7 y 8. La cantidad de información en sí misma no da respuesta a la cuestión de *por qué* la entropía cambia como lo hace. Pero, a diferencia del desorden, se define a partir de probabilidades y, como veremos, ahí está la clave de la respuesta que buscamos.

Por las razones expuestas, dedicamos el próximo capítulo a familiarizarnos con unas cuantas nociones básicas de probabilidad e información. Lo hacemos de manera muy cualitativa, para que todos los lectores, con formación científica o sin ella, puedan seguir los argumentos. Todo lo que se requiere es sentido común. Tan pronto como nos hayamos

familiarizado con estos conceptos, el misterio que rodea a la entropía y la segunda ley se desvanecerá, y estaremos en condiciones de responder ambas preguntas: qué es lo que cambia y por qué cambia como lo hace.



FIN DEL CAPÍTULO 1