

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

ANALISIS CONCEPTUAL DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.
ENFOQUE CLASICO, POSTULACIONAL, OPERACIONALISTA
Y AXIOMATICO DE CARATHEODORY.

INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR

ADA LIZETTE CRUZ GONZALEZ

BIBLIOTECA CENTRAL-USAC
DEPOSITO LEGAL
PROHIBIDO EL PRESTAMO EXTERNO

ESTUDIANTE DE LA CARRERA DE
QUIMICO

Guatemala, 25 de julio de 1995

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

ANALISIS CONCEPTUAL DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.
ENFOQUE CLASICO, POSTULACIONAL, OPERACIONALISTA
Y AXIOMATICO DE CARATHÉODORY.

INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR

ADA LIETTE CRUZ GONZALEZ
BIBLIOTECA CENTRAL-USAC
DEPOSITO LEGAL
PROHIBIDO EL PRESTAMO EXTERNO

ESTUDIANTE DE LA CARRERA DE
QUIMICO

Guatemala, 25 de Julio de 1992

REPOSICION DE TESIS
3.º de Julio de 1992

DL
06
T (1205)

JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DECANO	LIC. JORGE RODOLFO PEREZ FOLGAR
SECRETARIA	LICDA. ELEONORA GAITAN IZAGUIRRE
VOCAL PRIMERO	LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA GALVEZ
VOCAL SEGUNDO	LIC. GERARDO LEONEL ARROYO CATALAN
VOCAL TERCERO	LIC. MIGUEL ORLANDO GARZA SAGASTUME
VOCAL CUARTO	BR. ANA MARIA RODAS CARDONA
VOCAL QUINTO	BR. HAYRO OSWALDO GARCIA GARCIA

1957
10/24

JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA
CALLE 14 N. 100
BOGOTA

DECANO

LIC. JORGE RODOLFO PEREZ FIGUEROA

SECRETARIA

LICDA. ELEONORA BAITAN IZABURRE

VOCAL PRIMERO

LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA GALVEZ

VOCAL SEGUNDO

LIC. GERARDO LEONEL ARROYO CATALAN

VOCAL TERCERO

LIC. MIGUEL ORLANDO GARCIA BAGASTUME

VOCAL CUARTO

SR. ANA MARIA ROSAS CARDONA

VOCAL QUINTO

SR. HAYRO OSWALDO GARCIA GARCIA

DEDICATORIA

A todo aquel que continuamente lucha por encontrar su camino, su voz,...su sentido, y que una vez lo ha encontrado, es capaz de morir o extinguirse con pasión por ello. Y... entre estos peculiares seres, en especial, a aquellos individuos que con la autenticidad y el gozo de un niño se lanzan sin temor a la fascinante aventura de buscar causas, razones y leyes que les sirvan para explicar el gran misterio de la realidad a través del conocimiento.

The year that Rutherford died (1938) there disappeared forever the happy days of free scientific work which gave us delight in our youth. Science has become a productive force. She has become rich but she has become enslaved and part of her is veiled in secrecy. I do not know whether Rutherford would continue to joke and laugh as he used to.

Pyotr Leonidovitch Kapitza

INDICE

	Pag.
1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCION	6
3. ANTECEDENTES	8
3.1. La Primera ley de la Termodinámica.....	9
3.2. Enfoque clásico de la Segunda Ley de la Termodinámica.....	10
3.2.1. Enunciado de Kelvin y Clausius.....	10
3.2.2. Máquinas de Carnot.....	11
3.2.3. Teorema de Carnot.....	12
3.2.4. Escala absoluta de temperaturas.....	14
3.2.5. Entropía.....	15
3.3. Enfoque postulacional de la Segunda Ley de la Termodinámica.....	19
3.4. Formulación de Carathéodory de las leyes de la Termodinámica. El concepto de Entropía.....	21
3.4.1. Formulación de Carathéodory de la Primera Ley de la Termodinámica.....	21
3.4.2. Formulación de Carathéodory de la Segunda Ley de la Termodinámica.....	22
3.5. Operacionalismo.....	24
4. JUSTIFICACIONES.....	25
5. OBJETIVOS.....	26
6. HIPOTESIS.....	27
7. MATERIALES Y METODOS.....	28
8. DESARROLLO TEORICO.....	29
8.1 Introducción al principio de Carathéodory. Ecuaciones de Pfaff.....	29
8.2 Presentación de la Segunda ley de la Termodinámica según Carathéodory.....	34
9. RESULTADOS.....	41
9.1 Enfoque Histórico de la Segunda ley de la Termodinámica.....	41
9.2 Enfoque postulacional de la Segunda ley de la Termodinámica.....	41
9.3 Enfoque axiomático de la Segunda ley de la Termodinámica.....	43
10. DISCUSION DE RESULTADOS.....	44
10.1 Análisis del enfoque histórico....	45
10.2 Análisis del enfoque postulacional....	46
10.3 Análisis del enfoque axiomático...	47
10.4 Análisis del operacionalismo...	50
11. CONCLUSIONES.....	54
12. RECOMENDACIONES.....	58
13. REFERENCIAS.....	59
14. ANEXOS.....	62
14.1 Espacio Euclideano n-Dimensional.....	66
14.2 Rectas y Planos en el espacio tridimensional.....	66
14.3 Cálculo Vectorial.....	68

1. RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se analizó la presentación de la segunda ley de la Termodinámica en diferentes enfoques: el convencional¹, el postulacional, el axiomático de Carathéodory y se analizó la postura operacionalista en las ciencias físicas en base a la segunda ley.

En este análisis se tomaron aspectos tanto científicos como filosóficos para evaluar los diferentes enfoques, de manera que al final de él se pudieran observar claramente los beneficios de un análisis epistemológico en un área de la Química (termodinámica).

El análisis comparativo de estos enfoques consistió en la evaluación de éstos en función de la claridad de los conceptos básicos, la justificación de ellos y el origen de la entropía y sus características matemáticas.

Se demostró, matemáticamente, la necesidad de la existencia de una función de estado que caracteriza a cualquier sistema termodinámico, la entropía. También se demostró la necesidad matemática de la existencia de una ecuación de estado llamada temperatura. Todo esto se logró gracias al uso de cierto tipo de ecuaciones diferenciales, las Uno-formas o ecuaciones de Paff.

Parte del análisis epistemológico consistió en la presentación breve del enfoque convencional dada la familiaridad de los científicos con dicho enfoque. La presentación completa del enfoque postulacional y del axiomático incluyó con detalle todas las deducciones matemáticas que dan origen a la función de estado entropía. Finalmente, se determinó que el enfoque axiomático de Carathéodory de la segunda ley de la Termodinámica es el que mejor responde a las exigencias científicas de una presentación cuya finalidad es introducir al neófito a un concepto nuevo e importante en una teoría, i.e., la entropía. Además se logró refutar la postura operacionalista y se logró determinar algunos de los errores más comunes de esta filosofía, que actualmente es la filosofía que poseen la mayoría de los científicos, conciente o inconcientemente.

¹A lo largo de todo el trabajo los términos convencional, clásico e histórico, referidos a la formulación de la segunda ley de la termodinámica, se usan de manera equivalente.

En el presente trabajo de tesis se analizó la presentación de la segunda ley de la Termodinámica en diferentes enfoques: el convencional, el postulacional, el axiomático de Carathéodory y se analizó la postura operacionalista en las ciencias físicas en base a la segunda ley.

En este análisis se tomaron aspectos tanto científicos como filosóficos para evaluar los diferentes enfoques, de manera que al final de él se pudieran observar claramente los beneficios de un análisis epistemológico en un área de la Química (termodinámica). El análisis comparativo de estos enfoques consistió en la evaluación de éstos en función de la claridad de los conceptos básicos, la justificación de ellos y el origen de la entropía y sus características matemáticas.

Se demostró, matemáticamente, la necesidad de la existencia de una función de estado que caracteriza a cualquier sistema termodinámico, la entropía. También se demostró la necesidad matemática de la existencia de una ecuación de estado llamada temperatura. Todo esto se logró gracias al uso de cierto tipo de ecuaciones diferenciales, las uno-formas o ecuaciones de Pfaff.

Parte del análisis epistemológico consistió en la presentación breve del enfoque convencional dada la familiaridad de los científicos con dicho enfoque. La presentación completa del enfoque postulacional y del axiomático incluyó con detalles todas las deducciones matemáticas que dan origen a la función de estado entropía. Finalmente, se determinó que el enfoque axiomático de Carathéodory de la segunda ley de la Termodinámica es el que mejor responde a las exigencias científicas de una presentación cuya finalidad es introducir al neófito a un concepto nuevo e importante en una teoría, i.e., la entropía. Además se logró refutar la postura operacionalista y se logró determinar algunos de los errores más comunes de esta filosofía, que actualmente es la filosofía que poseen la mayoría de los científicos, consciente o inconscientemente.

² A lo largo de todo el trabajo los términos convencionales clásicos e históricos, referidos a la formulación de la segunda ley de la termodinámica, se usan de manera equivalente.

2. INTRODUCCION

La termodinámica es un área fundamental de la física y de la química ya que con ella nos es posible describir, macroscópicamente, un sistema físico en forma completa y exhaustiva.

La termodinámica como la mayoría de las ciencias, se desarrolló en sus orígenes en forma empírica. Al inicio, sus leyes fundamentales se lograron establecer después de un estudio empírico de los diferentes procesos físicos que se podían llevar a cabo en un sistema físico. Más específicamente, el concepto de entropía se desarrolló en un estudio empírico de las máquinas térmicas.

El enfoque tradicional, descrito brevemente en el párrafo anterior, es el que ha sido usado comúnmente para enseñar el concepto de entropía a nivel de licenciatura, (1,2,3,4). Este enfoque es importante pero insuficiente e inadecuado para comprender el concepto de entropía, así como otros conceptos importantes de la termodinámica. Parte de la debilidad de este enfoque radica en la imposibilidad fáctica de construir máquinas ideales, las cuales están relacionadas estrechamente con el concepto de entropía.

Existen otros tipos de formulación de las leyes de la termodinámica y en especial de la segunda ley; postulacional, axiomático y operacionalista. Un enfoque postulacional es el presentado por Callen (5). En este enfoque, una noción escueta de entropía es presentada como concepto básico; dicha noción inicial se va enriqueciendo matemáticamente a medida que se va desarrollando la teoría. Este enfoque es superado por el axiomático de Carathéodory, en el cual se prescinde de la entropía como concepto inicial, logrando de esta manera una ventaja en el aspecto de la simplicidad teórica.

Además, existe el enfoque axiomático de la entropía de Carathéodory en cuyo marco se presentará la deducción de esta función y se mostrará la necesidad teórica de su existencia

Este enfoque conceptual en el desarrollo de la termodinámica
La termodinámica es un área fundamental de la física y de la
Los científicos de hoy a través de la física descriptiva
física ya que con ella nos es posible describir
macroscópicamente, un sistema físico en forma completa y
expansiva.

La termodinámica como la mayoría de las ciencias, se
desarrolló en sus orígenes en forma empírica. Al inicio, sus leyes
fundamentales se lograron establecer después de un estudio
empírico de los diferentes procesos físicos que se podían llevar a
cabo en un sistema físico. Más específicamente, el concepto de
entropía se desarrolló en un estudio empírico de las máquinas
térmicas.

El enfoque tradicional, descriptivo previamente en el párrafo
anterior, es el que ha sido usado comúnmente para enseñar el
concepto de entropía a nivel de licenciatura, (1,2,3,4). Este
enfoque es importante pero insuficiente e inadecuado para
comprender el concepto de entropía, así como otros conceptos
importantes de la termodinámica. Parte de la debilidad de este
enfoque radica en la imposibilidad física de construir máquinas
ideales, las cuales están relacionadas estrechamente con el
concepto de entropía.

Existen otros tipos de formulación de las leyes de la
termodinámica y en especial de la segunda ley; postulacional,
axiomático y operacionalista. Un enfoque postulacional es el
presentado por Callen (5). En este enfoque, una noción escueta de
entropía es presentada como concepto básico; dicha noción inicial
se va enriqueciendo matemáticamente a medida que se va
desarrollando la teoría. Este enfoque es superior por el
axiomático de Carathéodory, en el cual se prescinde de la entropía
como concepto inicial, logrando de esta manera una ventaja en el
aspecto de la simplicidad teórica.

Además, existe el enfoque axiomático de la entropía
de Carathéodory en cuyo marco se presentará la deducción de esta
función y se mostrará la necesidad teórica de su existencia

utilizando como herramienta matemática las ecuaciones o formas de Pfaff (6,7).

Otro enfoque contemplado en este análisis es el operacional. Los científicos que adoptan la bandera del operacionalismo suponen que un símbolo, tal como una ecuación, posee significado físico sólo en la medida en que concierne a alguna posible operación humana. Ello entraña que la totalidad de la ciencia se refiere a operaciones, principalmente mediciones y cálculos, antes que a la naturaleza, (8) o como postuló Bridgman, el padre del operacionalismo: "Nada existe mientras no sea observado y nada tiene significado mientras no sea medido (9).

Por medio de un análisis epistemológico se evaluarán los enfoques de la segunda ley de la termodinámica mencionados anteriormente, y en relación a claridad conceptual, simplicidad teórica, rigor científico y consistencia. Se establecerá cuál de ellos es el más adecuado para la comprensión del concepto de entropía, estableciendo en cada caso aciertos y posibles errores conceptuales.

Resulta pertinente hacer la aclaración que el enfoque de Carathéodory no se propone desarrollar un sistema axiomático que parta desde los primeros principios lógicos, en el sentido de Bunge y Garrido (10, 11). Sin embargo, éste, como todo enfoque matemático, presupone la lógica, y aquí solamente se limita a utilizar la parte matemática del desarrollo axiomático la cual es la que realmente es de utilidad para la termodinámica.

utilizando como parámetros matemática las ecuaciones o formas de
Papp (6,7).

Otro enfoque contemplado en este análisis es el operacional.
Los científicos que adoptan la bandera del operacionalismo suponen
que un símbolo, tal como una ecuación, posee significado físico
sólo en la medida en que concierne a alguna posible operación
humana. Ello entraña que la totalidad de la ciencia se refiere a
operaciones, principalmente mediciones y cálculos, antes que a la
naturaleza, (8) o como postuló Bridgman, el padre del
operacionalismo: "Nada existe mientras no sea observado y nada
tiene significado mientras no sea medido" (9).

Por medio de un análisis epistemológico se evaluarán los
enfoques de la segunda ley de la termodinámica mencionados
anteriormente, y en relación a claridad conceptual, simplicidad
teórica, rigor científico y consistencia. Se establecerá cuál de
ellos es el más adecuado para la comprensión del concepto de
entropía, estableciendo en cada caso aciertos y posibles errores
conceptuales.

Resulta pertinente hacer la aclaración que el enfoque de
Carathéodory no se propone desarrollar un sistema axiomático que
parta desde los primeros principios lógicos, en el sentido de
Bunge y Gavito (10, 11). Sin embargo, éste, como todo enfoque
matemático, presupone la lógica, y aquí solamente se intenta
utilizar la parte matemática del desarrollo axiomático la cual es
la que realmente es de utilidad para la termodinámica.

3. ANTECEDENTES

La primera ley de la termodinámica nos dice que en un proceso físico la energía no se crea ni se destruye, sino que fluye de una parte del Universo a otra o se convierte de una forma a otra. La cantidad total de energía del universo se conserva. A pesar de su gran valor, la primera ley tiene una limitación fundamental; no puede predecirse en base a ella la dirección de un proceso. Una vez especificado un proceso o cambio en particular, la primera ley ayuda a hacer la contabilidad del balance de energía, pero no dice nada ni de la dirección, ni de la factibilidad de un proceso físico.

Si el concepto de cambio o transformación de energía no puede emplearse para indicar la dirección de un proceso, entonces debe buscarse otra función termodinámica que permita hacerlo. Esta función es la entropía.

La Segunda Ley nos conduce a la entropía, que nos permite establecer si un estado es accesible a partir de otro por medio de un cambio espontáneo: la entropía del universo siempre es mayor después que ha ocurrido un cambio espontáneo. La primera ley utiliza la energía interna para identificar los cambios permisibles, la segunda ley utiliza la entropía para identificar entre estos cambios los que son naturales y espontáneos.

Tanto la primera como la segunda ley de la termodinámica son generalizaciones sobre el comportamiento de sistemas termodinámicos. Estas leyes han servido para postular la existencia de tres variables termodinámicas: la energía interna, la temperatura y la entropía. El aspecto en que se diferencia esta última de las dos primeras radica en una complejidad que no está directamente asociada a conceptos familiares de la vida cotidiana. Ha constituido un verdadero reto a los expositores de la termodinámica, presentar el significado de la entropía dentro de un contexto estrictamente macroscópico (tal y como debe ser presentado en termodinámica clásica) sin recurrir a conceptos tales como desorden molecular.

3. ANTECEDENTES

La primera ley de la termodinámica nos dice que en un proceso físico la energía no se crea ni se destruye, sino que fluye de una parte del universo a otra o se convierte de una forma a otra. La cantidad total de energía del universo se conserva. A pesar de su gran valor, la primera ley tiene una limitación fundamental; no puede predecirse en base a ella la dirección de un proceso. Una vez especificado un proceso o cambio en particular, la primera ley ayuda a hacer la contabilidad del balance de energía, pero no dice nada ni de la dirección, ni de la factibilidad de un proceso físico.

Si el concepto de cambio o transformación de energía no puede emplearse para indicar la dirección de un proceso, entonces debe buscarse otra función termodinámica que permita hacerlo. Esta función es la entropía.

La segunda ley nos conduce a la entropía, que nos permite establecer si un estado es accesible a partir de otro por medio de un cambio espontáneo: la entropía del universo siempre es mayor después que ha ocurrido un cambio espontáneo. La primera ley utiliza la energía interna para identificar los cambios permisibles, la segunda ley utiliza la entropía para identificar entre estos cambios los que son naturales y espontáneos.

Tanto la primera como la segunda ley de la termodinámica son generalizaciones sobre el comportamiento de sistemas termodinámicos. Estas leyes han servido para postular la existencia de tres variables termodinámicas: la energía interna, la temperatura y la entropía. El aspecto en que se diferencia esta última de las dos primeras radica en una complejidad que no está directamente asociada a conceptos familiares de la vida cotidiana. Ha constituido un verdadero reto a los expositores de la termodinámica, presentar el significado de la entropía dentro de un contexto estrictamente macroscópico (tal y como debe ser presentado en termodinámica clásica) sin recurrir a conceptos tales como desorden molecular.

No podría haber autoconciencia y creatividad humana sin organización viviente, y no podría haber semejantes sistemas disipativos vivientes a menos que la corriente entrópica siguiera su curso general irreversible.

Arthur Peacocke.

La primera ley de la naturaleza es que el hombre es un ser social. El hombre no puede vivir aislado, sino que necesita de los demás para su desarrollo físico, intelectual y moral. Esta ley es la base de toda organización social y política.

No podría haber autoconciencia y creatividad

siempre sin organización vital, y no podría

haber semejantes estados dialécticos vitales

a menos que la corriente entérica se desarrolle en

curso general irreversible.

Arthur Frenkel

A continuación se presentará el enfoque clásico de la segunda ley de la termodinámica y se verá cómo en éste se utiliza el Ciclo de Carnot y las propiedades de los ciclos reversibles para obtener una definición de entropía.

3.1 La primera ley de la termodinámica. (12)

Supongamos una transformación termodinámica arbitraria. Sea ΔQ la cantidad de calor neta absorbida por el sistema y ΔW el trabajo neto hecho por el sistema. La primera ley establece que el cambio de energía interna del sistema definida como:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

es la misma para todas las transformaciones que parten de un estado inicial determinado a un estado final determinado.

Lo anterior inmediatamente define una función de estado U , llamada energía interna. Su valor para cualquier estado puede encontrarse como se expone a continuación. Se escoge un estado fijo arbitrario como referencia, entonces la energía interna de cualquier sistema es $\Delta Q - \Delta W$ en cualquier transformación que lleva el sistema del estado inicial arbitrario al estado final. Experimentalmente se observa que U es una cantidad extensiva.

El fundamento experimental de la primera ley es la demostración de Joule de la equivalencia entre el calor y la energía mecánica, i.e., la posibilidad de convertir el trabajo mecánico completamente el calor. La inclusión del calor como forma de energía conduce naturalmente a la inclusión del calor en la postulación de la conservación de la energía. La primera ley incluye precisamente esta postulación.

En transformaciones infinitesimales se tiene que la diferencial

$$dU = dQ - dW$$

es exacta. Esto es, existe una función U cuya diferencial es dU , o que la integral $\int dU$ es independiente del camino de la integración y depende sólo de los límites de integración. Esta propiedad no la tiene dU ni dW .

3.2 Enfoque Clásico de la Segunda ley de la Termodinámica.

Sabemos por experiencia que en la naturaleza hay cierto tipo de procesos que aún cumpliendo con la primera ley no se llevan a cabo espontáneamente. Por ejemplo, nunca se ha visto que una piedra en el suelo espontáneamente se enfríe y salte hacia arriba convirtiendo energía calorífica en energía potencial. El propósito de la segunda ley es incorporar tales hechos experimentales dentro de la termodinámica.

Las generalizaciones empíricas que condujeron a la primera formulación de las leyes de la termodinámica y por ende al concepto de entropía son las siguientes.

3.2.1. Enunciados de Kelvin y Clausius.

Existen dos enunciados equivalentes de la segunda ley de la termodinámica.

Enunciado de Kelvin. No existen transformaciones termodinámicas cuyo único efecto sea extraer una cantidad de calor de una fuente de calor dada y convertirlo enteramente en trabajo.

Enunciado de Clausius. No existen transformaciones termodinámicas cuyo único efecto sea extraer una cantidad de calor de una fuente fría y transferirla a una fuente caliente.

En ambos enunciados, la palabra clave es "único". Un ejemplo será suficiente para ilustrar el punto. Si un gas ideal se expande reversible e isotérmicamente, el gas hace trabajo. Como $\Delta U = 0$ en este proceso, el trabajo hecho es igual al calor absorbido por el gas durante la expansión. Por lo tanto cierta cantidad de calor es convertido enteramente en trabajo. Este no es el único efecto de la transformación, debido a que el gas ocupa ahora un volumen más grande en el estado final. Este proceso sí es permitido por la segunda ley.

3.2.2. Máquina de Carnot.

La máquina de Carnot es una máquina que por definición realiza procesos de forma totalmente reversible. Una máquina de Carnot consiste de cualquier substancia a la cual se le hace ir a través de una transformación cíclica reversible ilustrada en el diagrama p - V de la figura 3.1, donde ab es isotérmica a la temperatura T_2 , durante la cual el sistema absorbe calor Q_2 ; bc es adiabática; cd es isotérmica a la temperatura T_1 , con $T_1 < T_2$, durante la cual el sistema desprende calor Q_1 ; y da es adiabática. Este proceso también se puede representar esquemáticamente por el dibujo inferior de la figura 3.1.

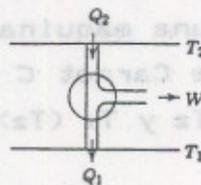
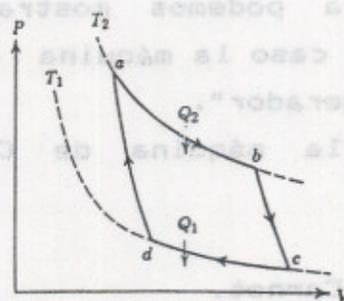


Fig 3.1

De acuerdo a la primera ley, el trabajo hecho por el sistema en un ciclo es:

$$W = Q_2 - Q_1$$

ya que $\Delta U=0$ en cualquier transformación cíclica. La eficiencia de la máquina esta definida como

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Mostraremos que si $W > 0$, entonces $Q_1 > 0$ y $Q_2 > 0$. La prueba es como

sigue. Es obvio que $Q_1 \neq 0$, ya que tendríamos una inmediata violación del enunciado de Kelvin. Supongamos que $Q_1 < 0$. Esto significa que la máquina absorbe la cantidad de calor Q_2 de T_2 y la cantidad de calor $-Q_1$ de T_1 y convierte la cantidad neta de calor $Q_2 - Q_1$ en trabajo. Ahora podemos convertir esta cantidad de trabajo, la cual hemos asumida positiva, en calor y transferirla a la fuente a T_2 , sin ningún otro efecto. El resultado neto es la transferencia de una cantidad positiva de calor $-Q_1$ de T_1 a T_2 con ningún otro efecto. Como asumimos $T_2 > T_1$, esto es imposible por el enunciado de Clausius. Por lo tanto $Q_1 > 0$. De $W = Q_2 - Q_1$ y $W > 0$ se sigue inmediatamente que $Q_2 > 0$.

De la misma manera podemos mostrar que si $W < 0$ y $Q_1 < 0$, entonces $Q_2 < 0$. En este caso la máquina opera en reversa y se convierte en un "refrigerador".

La importancia de la máquina de Carnot descansa en el siguiente teorema.

3.2.3. Teorema de Carnot.

Ninguna máquina que esté operando dentro de dos temperaturas dadas es más eficiente que una máquina de Carnot.

Prueba: Sean una máquina de Carnot C y una máquina arbitraria X operando entre las fuentes T_2 y T_1 ($T_2 > T_1$), como se muestra en la figura 3.2.

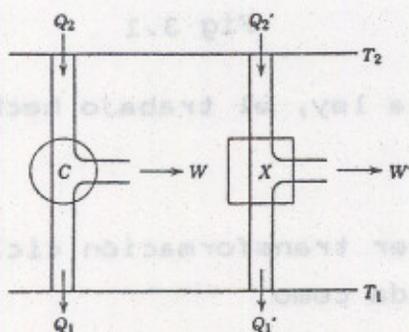


Fig. 3.2

Por la primera ley tenemos que:

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$W' = Q'_2 - Q'_1$$

Sea

$$\frac{Q_2}{Q'_2} = \frac{N}{N'}$$

donde N' y N son dos enteros. Esta igualdad puede ser satisfecha en cualquier grado de exactitud haciendo N' y N lo suficientemente grande. Ahora la máquina C se opera N ciclos en reversa y la máquina X se opera N' ciclos. Al final de esta operación se tiene

$$W_{total} = N'W' - NW$$

$$(Q_2)_{total} = N'Q'_2 - NQ_2 = 0$$

$$(Q_1)_{total} = N'Q'_1 - NQ_1$$

Por otro lado podemos escribir también

$$W_{total} = (Q_2)_{total} - (Q_1)_{total} = -(Q_1)_{total}$$

El resultado neto de la operación es por lo tanto una violación del enunciado de Kelvin, a menos que

$$0 \geq W_{total}$$

lo cual implica que

$$(Q_1)_{total} \geq 0$$

O en otras palabras debemos tener

$$N'Q'_1 - NQ_1 \geq 0$$

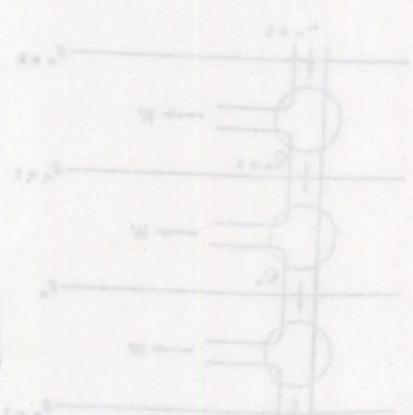
$$Q_2Q'_1 - Q'_2Q_1 \geq 0$$

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} \geq \frac{Q_1}{Q_2}$$

Por lo tanto

$$\left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right) \geq \left(1 - \frac{Q'_1}{Q'_2}\right)$$

Ya que X es arbitrario, puede ser una máquina de Carnot Así



tenemos el siguiente corolario

Corolario:

Todas las máquinas de Carnot operando entre dos temperaturas dadas tiene la misma eficiencia.

3.2.4. Escala absoluta de temperatura.

El corolario del teorema de Carnot provee una definición de una escala de temperatura, la escala absoluta, que se define a continuación. Si la eficiencia de una máquina de Carnot operando entre dos fuentes de temperaturas absolutas θ_1 y θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$) es η , entonces

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = 1 - \eta$$

Ya que $1 \geq \eta \geq 0$, la temperatura absoluta de cualquier fuente es siempre mayor que cero. Para obtener una escala uniforme de temperaturas se arregla una serie ordenada de máquinas de Carnot, todas trabajando con la misma cantidad de trabajo W , de tal manera que el calor transferido por cualquier máquina de Carnot sea absorbido por la siguiente, como se muestra en la figura 3.3. Obviamente para todo n tenemos que

$$Q_{n+1} - Q_n = W; \frac{Q_n}{Q_{n+1}} = \frac{\theta_n}{\theta_{n+1}}$$

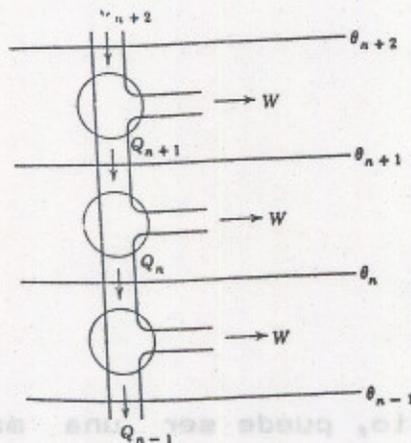


Fig. 3.3

La última ecuación puede ser reescrita en la forma

$$\frac{\theta_n}{Q_n} = \frac{\theta_{n+1}}{Q_{n+1}} = x$$

Así $x = \theta_n/Q_n$ es independiente de n . Se mira fácilmente que

$$\theta_{n+1} - \theta_n = x W$$

el cual es independiente de n . Así resulta una la escala de temperatura de intervalos iguales. Escogiendo $xW = 1K$, resulta la escala Kelvin de temperatura. Se debe notar que:

a) La definición de la escala absoluta de temperatura es independiente de las propiedades específicas de cualquier substancia. Depende sólo de una propiedad que es común a todas las substancias, la segunda ley de la termodinámica.

b) El límite $\theta=0$ es la cota inferior de la escala de temperatura y es llamado cero absoluto.

3.2.5. ENTROPIA.

La segunda ley de la termodinámica nos permite definir una función de estado S , la entropía. Tenemos esa posibilidad debido al siguiente teorema.

Teorema de Clausius:

En cualquier transformación cíclica en donde se ha definido una temperatura en toda la transformación, se cumple la siguiente desigualdad:

$$0 \geq \oint \frac{dQ}{T}$$

donde la integral se extiende sobre una transformación cíclica. La igualdad se da si la transformación cíclica es reversible.

Prueba: Sea la transformación cíclica en cuestión O . Dividamos el ciclo en n pasos infinitesimales para los cuales la temperatura puede ser considerada como una constante en cada paso. Imaginemos que el sistema es llevado sucesivamente en contacto con fuentes de calor a temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n . Sea Q_i la cantidad de calor absorbido por el sistema de la fuente de calor de

temperatura i durante el paso i . Probaremos que:

$$0 \geq \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)$$

Se puede obtener el teorema si se hace $n \rightarrow \infty$. Construyamos un conjunto de n máquinas de Carnot (C_1, C_2, \dots, C_n) tal que C_i

- a) Opera entre T_i y T_0 ($T_0 \geq T_i$, para toda i),
- b) absorbe cantidades de calor $Q_i^{(o)}$ de T_0 ,
- c) transfiere cantidades de calor Q_i a T_i .

Tenemos, por definición de escala de temperatura

$$\frac{Q_i^{(o)}}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i}$$

Consideremos un ciclo de las operaciones combinadas $O = (C_1 + \dots + C_n)$.

El resultado neto de este ciclo es que la cantidad de calor

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i^{(o)} = \sum_{i=1}^n T_0 \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)$$

absorbida de la fuente T_0 y convertido enteramente en calor, si ningún otro efecto. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica esto es imposible a menos que $0 \geq Q_0$. Por lo tanto

$$0 \geq \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)$$

Esto prueba la primera parte del teorema.

Si O es reversible, entonces siguiendo los mismos argumentos, llegamos a la misma desigualdad excepto que el signo de Q_i es negativo

$$0 \leq - \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)$$

Combinado este resultado con la desigualdad anterior (la cual por supuesto se mantiene para un O reversible) obtenemos

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) = 0$$

Corolario.

Para una transformación reversible, la integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

es independiente del camino y solo depende de los estados iniciales y finales de la transformación.

Prueba.

Sea el estado inicial A y el estado final B . Sean I, II dos caminos reversibles arbitrarios que unen A con B y sea II' el camino inverso de II . El teorema de Clausius implica que

$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_{II'} \frac{dQ}{T} = 0$$

pero

$$\int_{II'} \frac{dQ}{T} = - \int_{II} \frac{dQ}{T}$$

así

$$\int_I \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T}$$

Este corolario nos permite definir una función de estado, la entropía S . Se define como sigue. Escojamos un estado arbitrario fijo O como estado de referencia. La entropía $S(A)$ para cualquier estado A está definido por

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

donde el camino de integración es cualquier trayectoria cíclica que une O y A . Así para que la entropía este totalmente definida sólo se necesita de una constante aditiva. Sin embargo la diferencia de entropía entre dos estados está completamente definida:

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}$$

en donde el camino de integración es cualquier trayectoria reversible que une B con A . Se sigue de esta ecuación que en cualquier transformación infinitesimal reversible el cambio de S está dado

$$dS = \int \frac{dQ}{T}$$

la cual es una diferencial exacta.

La entropía tiene las siguientes propiedades

a) Para una transformación arbitraria se tiene que

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

en donde la igualdad se cumple si la transformación es reversible.

b) La entropía de un sistema térmicamente aislado nunca disminuye, i.e.

$$S(B) - S(A) \geq 0$$

Una consecuencia inmediata de esto es que para un sistema térmicamente aislado el estado de equilibrio es el estado de máxima entropía consistente con las restricciones externas.

3.3. Enfoque postulacional de la Segunda Ley de la Termodinámica. (13)

El enfoque postulacional de las leyes de la termodinámica, y del concepto de entropía es el seguido por Callen, Sommerfeld y Guggenheim (14).

Callen evita la utilización de conceptos de máquinas térmicas, ciclos reversibles, etc., para introducir el concepto de entropía. Asimismo, no establece la naturaleza de la entropía sino *a posteriori*, es decir, en base a los postulados de existencia de ciertas funciones, dentro de ellas, la entropía. Callen obtiene consecuencias físicas y matemáticas que establecen la naturaleza y características de la entropía. Como se ve, Callen no resuelve el problema epistemológico de la necesidad matemática de la existencia de la entropía, simplemente asume su existencia. Los postulados de Callen son los siguientes:

Postulado I.

Existen estados particulares (llamados estados de equilibrio) de sistemas simples que, macroscópicamente, están caracterizados completamente por la energía interna U , el volumen V , y el número de moles, N_1, N_2, \dots, N_n , de los componentes químicos.

Postulado II.

Existe una función (llamada entropía S) de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la siguiente propiedad: Los valores asumidos por los parámetros extensivos en la ausencia de restricciones internas son aquellos que maximizan la entropía sobre la variedad de estados de equilibrio con restricciones.

Postulado III.

La entropía de un sistema compuesto es aditiva con respecto a los subsistemas constituyentes. La entropía es una función continua, diferenciable y monótona creciente de la energía.

Postulado IV.

La entropía de cualquier sistema es cero en el estado para el cual $(\partial U / \partial S)_{V,N} = 0$ (esto es, a la temperatura cero).

Callen, en base a estos postulados, propiedades matemáticas de las funciones involucradas y conceptos físicos puede reconstruir completamente la termodinámica clásica o macroscópica. Así, puede dar cuenta de las características físicas y matemáticas que posee la función entropía.

3.4. Formulación de Carathéodory de las leyes de la Termodinámica. El concepto de Entropía. (13)

En el desarrollo de la termodinámica se usaron combinadamente conceptos térmicos y mecánicos, ambos basados en observaciones. Carathéodory unificó el marco conceptual reduciendo las nociones térmicas a términos mecánicos. Las nociones en cuestión son el calor y la temperatura.

3.4.1 Formulación de Carathéodory de la Primera Ley de la Termodinámica.

Carathéodory llegó a una presentación no térmica de la primera ley por medio de una definición experimental directa de la idea de una pared adiabática. Él notó que el estado de equilibrio de un objeto encerrado en un recipiente deformable depende de la presión externa, pero que el estado de un objeto encerrado en un recipiente rígido no está sujeto a ninguna condición que dependa de las propiedades mecánicas del proceso. En una forma totalmente análoga puede o no puede existir condiciones de equilibrio que no tengan relación alguna con la presión externa. Existen paredes en las cuales no permiten la interacción mediante efectos no mecánicos de ningún objeto encerrado en ellas con los alrededores, esencialmente, impiden el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores, tales paredes se llaman adiabáticas. Pero existen otras paredes llamadas diatérmicas, tales que un objeto encerrado en ellas puede tener intercambio térmico con los alrededores. Ahora, la primera ley puede ser formulada.

Primera ley de la termodinámica.

Si un objeto encerrado en un recipiente adiabático cambia de un estado inicial I a uno final F, el trabajo realizado sobre el objeto es siempre el mismo.

Por ello el trabajo puede ser utilizado para definir una función de estado, la energía interna U , tal que

$$U_f - U_i = W$$

La cantidad de calor introducida en un objeto en un recipiente

diatérmico se define como

$$Q = U_f - U_i - W$$

la cual es cero para un cambio adiabático.

La temperatura es introducida como una función de estado tal que la equivalencia de las temperaturas del objeto y del proceso representa la condición del estado de equilibrio no mecánico para un objeto en un recipiente diatérmico.

Así, los conceptos térmicos son en realidad reducidos a mecánicos de manera que la unidad del sistema queda establecida.

Epistemológicamente el gran progreso consiste en que Carathéodory suprimió la necesidad de recurrir al experimento para eliminar el concepto observacional fundamental de calor de la primera ley a un enunciado que concierne sólo a cambios adiabáticos.

3.4.2. Formulación de Carathéodory de la Segunda

Ley de la Termodinámica.

En la discusión de la segunda ley, Carathéodory de nuevo inició un proceso de sistematización importante de la termodinámica eliminado el uso de aparatos artificiales como el ciclo de Carnot o máquinas que operan periódicamente. Estos, históricamente bien justificados, nunca fueron lo suficientemente claros, directos ni generales.

La segunda ley según Carathéodory es la siguiente:

Segunda ley de la termodinámica.

En los alrededores de cualquier estado A de un objeto existen otros estados B que no pueden ser alcanzados a partir de A en procesos adiabáticos.

El principio que afirma que estados adiabáticos inaccesibles como estos existen es introducido por Carathéodory como una generalización de descubrimientos experimentales. Esto lleva a la definición de entropía. La primera ley proporciona una expresión

*Las cumbres de la ciencia (teórica),
aparentemente, están flotando en las
nubes, pero sus fundamentos descansan
en los sólidos hechos de la experiencia.*

R. B. Braithwaite.

diferencial (ec. de Pfaff)

$$dQ = dU - dW$$

para el calor introducido si el proceso es cuasi-estático, i.e., una secuencia de estados de equilibrio. En este caso el trabajo dW introducido puede ser expresado por medio de propiedades del objeto. (Si el equilibrio no se establece, no todas las propiedades del objeto tienen valores bien definidos y dW puede ser expresado sólo por medio de propiedades de procesos.)

Una expresión del tipo Pfaff como la ecuación anterior, en general, excepto para casos insignificantes, no es integrable. Pero si las curvas definidas por

$$dQ = dU - dW = 0$$

nos llevan a todos los puntos en los alrededores del punto origen, entonces la ec. anterior es integrable. En otras palabras, de acuerdo al teorema de Carathéodory para expresiones de Pfaff, la condición anterior para un cambio adiabático cuasi-estático es entonces equivalente a que la función de estado S dada por

$$dS = dQ/T = (dU - dW)/T = 0$$

es constante.

La diferencial dS de S se obtiene multiplicando $dQ = 0$ por una función de estado $1/T$. El teorema establece la existencia de funciones de estado S y T siempre que la familia de curvas definidas por la ecuación para $dQ = dU - dW = 0$ no cubran todos los puntos vecinos.

De acuerdo con la definición de entropía, ésta es constante en un cambio adiabático cuasi-estático. El conjunto de estados cuasi-estático accesibles representan el límite entre estados adiabáticos irreversibles accesibles y los adiabáticos inaccesibles. Convencionalmente los cambios irreversibles están caracterizados por:

$$dS > 0$$

de manera que la entropía está suficientemente definida por una medición, (una cortadura de Dedekind (14), la cual se determina en cambios diatérmicos por medio del calor cuasi-estático introducido como:

$$dS = dQ/T$$

Como la definición de T no puede incluir el valor cero, T debe ser siempre positiva o siempre negativa. La consideración de la interacción térmica identifica a T como la temperatura.

3.5 Operacionalismo.

El operacionalismo es una postura filosófica derivada del empirismo británico y el positivismo lógico (15). Actualmente es la variedad del empirismo más difundida entre los científicos.

El operacionalismo fue sistematizado y bautizado por el físico experimental P.C. Bridgman (16). Su tesis es que todo concepto debe ser definido (identificado) con un conjunto de operaciones; éstas son mentales si el concepto es lógico o matemático y físicas si es un concepto fáctico.

Esta filosofía puede ser resumida en dos máximas:

a) "Nada existe mientras no sea observado". b) El significado de un enunciado consiste en el modo de su verificación, relacionada ésta con la opinión del positivismo lógico.

La finalidad última de esta filosofía parece haber sido eliminar la incertidumbre de la ciencia.

4. JUSTIFICACIÓN

La dificultad que prevalece en la termodinámica para la comprensión de sus leyes es el resultado de la ausencia de claridad en la presentación de sus conceptos básicos.

La termodinámica cubre de hecho nuestro conocimiento completo del equilibrio termodinámico y procesos que ocurren cerca de éste, en todos los campos de las ciencias físicas; por ello se le puede llamar la doctrina del equilibrio físico. La termodinámica juega un importante papel en todas las ramas de las ciencias físicas y químicas, y por lo tanto, sus conceptos básicos deben ser explicados claramente, libre de referencias a un área demasiado restringida y responder al rigor científico.

En este estudio se trabajará sobre cuatro enfoques de la segunda ley de la termodinámica. Estos enfoques son el clásico, el postulacional, el axiomático de Carathéodory y el operacionalista.

De los anteriores enfoques, no sólo del concepto de entropía, sino de la termodinámica en general, el más utilizado y quizás el menos indicado para introducir conceptos en termodinámica es el enfoque histórico. Los enfoques postulacional y axiomático de Carathéodory no son estudiados a nivel de Licenciatura, a pesar de que es a este nivel que es necesario iniciarse con claridad en los conceptos fundamentales y en el uso de formalizaciones matemáticas que respondan al rigor científico que se exige en toda ciencia.

Además, se presenta una ejemplificación de un análisis epistemológico en un área de la Química, en el cual se determinará, además de lo mencionado anteriormente, los errores conceptuales en los que se puede incurrir adoptando una postura operacionalista frente a cualquier área de la ciencia. Con ello se pretende hacer ver al científico de cualquier área de la ciencia la utilidad que representa para él la fusión de filosofía y ciencia a través de la Epistemología.

5. OBJETIVOS

4.1 Generales.

1. Realizar un análisis epistemológico en un área de la Química (Termodinámica).
2. Evaluar el rigor científico con que se presenta la Segunda Ley de la Termodinámica en los enfoques clásico , postulacional, axiomático de Carathéodory y operacionalista.

4.2 Específicos.

1. Presentar y evaluar el enfoque axiomático de la Segunda Ley de la termodinámica por medio del estudio de las deducción matemática de Carathéodory (Formas de Pfaff).
2. Demostrar que la presentación axiomática de la Segunda Ley de la Termodinámica ofrece ventajas en la comprensión del concepto de Entropía, y es conceptualmente más adecuado que los enfoques histórico , postulacional y operacionalista.
3. Determinar los errores, inaceptables para un científico, que presenta la visión operacionalista de la Segunda Ley de la Termodinámica.

6. HIPOTESIS

Entre distintos enfoques de la Segunda Ley de la termodinámica (histórico, postulacional, axiomático de Carathéodory y operacionalista), es el axiomático el que mejor cumple con los requisitos que la claridad conceptual y el rigor científico exigen para introducir el concepto fundamental de Entropía en cualquier área de la ciencia.

1. Lic. Jorge Mario Rodríguez Martínez
2. Lic. Ada Lizette Cruz B.
3. Lic. Jorge Mario Rodríguez Martínez

1.2.2. Recursos materiales.
Bibliografía consultada.

1.2.3. Recursos institucionales.
1. Biblioteca de la Universidad del Valle de Guatemala.
2. Biblioteca del Instituto de Investigaciones Filosóficas, UAM.
3. Biblioteca de la Facultad de Químico, UAM.

1.2.4. Procedimiento.
1. Presentación de cada uno de los enfoques de la segunda ley de la Termodinámica: convencional, postulacional, axiomático de Carathéodory y operacionalista.
2. Presentación del desarrollo matemático del enfoque axiomático.
3. Evaluación comparativa en cuanto a claridad conceptual y rigor científico de cada uno de los enfoques mencionados.

7. MATERIALES Y METODOS.

7.1. Universo de trabajo.

1. Segunda Ley de la Termodinámica.

2. Presentación de la Entropía según los enfoques convencional, postulacional, axiomático de Carathéodory y operacionalista.

7.2. Medios.

7.2.1. Recursos humanos:

1. Br. Ada Lizette Cruz G.

2. Lic. Jorge Mario Rodríguez Martínez

7.2.2. Recursos materiales.

Bibliografía consultada.

7.2.3. Recursos institucionales.

1. Biblioteca de la Universidad del Valle de Guatemala.

2. Biblioteca del Instituto de Investigaciones Filosóficas, UNAM.

3. Biblioteca de la Facultad de Química, UNAM.

7.3. Procedimiento.

1. Presentación de cada uno de los enfoques de la segunda ley de la Termodinámica: convencional, postulacional, axiomático de Carathéodory y operacionalista.

2. Presentación del desarrollo matemático del enfoque axiomático.

3. Evaluación comparativa en cuanto a claridad conceptual y rigor científico de cada uno de los enfoques mencionados.

*Observe cómo un sistema
va asociado a otro
sistema.*

Alexander Pope.

*El secreto de la creación es noble como
la obscuridad de la noche. Los ensayos
de la ciencia son como la neblina de
la mañana.*

Rabindranath Tagore.

Observa cómo un sistema

se asocia a otro

sistema.

Alexander Pope.

El secreto de la creación es noble como

la obscuridad de la noche. Los ensayos

de la ciencia son como la neblina de

la mañana.

Rabindranath Tagore.

B. DESARROLLO TEORICO

B.1 Introducción al principio de Carathéodory.

Ecuaciones de Pfaff (19).

Para comprender el enfoque de Carathéodory de la segunda ley de la Termodinámica es necesario conocer cierto tipo de ecuaciones diferenciales llamadas ecuaciones de Pfaff, formas de Pfaff o 1-formas. A continuación se presentan los aspectos más importantes de dichas ecuaciones.

Consideremos un campo vectorial continuo,

$$F = P(x,y,z)i + Q(x,y,z)j + R(x,y,z)k. \quad (1)$$

Surge el problema de la determinación de la familia de superficies $U(x,y,z) = c$, ortogonales a las líneas vectoriales. La ecuación de estas superficies tiene la forma $F \cdot t = 0$, siendo t un vector contenido en el plano tangente a las superficies buscadas

$$t = dx i + dy j + dz k$$

o en forma desarrollada:

$$P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz = 0 \quad (2)$$

Las ecuaciones de la forma anterior, es decir de la forma

$$\sum_{i=1}^n F_i dx_i = 0$$

se denominan ecuaciones de Pfaff.

Si el campo F es un campo potencial entonces F puede expresarse como el gradiente de alguna función potencial $U(x,y,z)$, es decir:

$$F = \nabla U \quad \text{esto es,} \quad P = \frac{\partial U}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial U}{\partial y}, \quad R = \frac{\partial U}{\partial z}$$

las superficies buscadas son superficies de nivel $U(x,y,z) = c$ de la función potencial U . En este caso, la determinación de éstas no representa dificultad, puesto que:

$$U = \int_{(x,y,z)_0}^{(x,y,z)} P dx + Q dy + R dz$$

donde la integral curvilínea se toma por cualquier camino entre el punto fijo escogido $(x,y,z)_0$ y el punto con coordenadas variables (x,y,z) , por ejemplo, por una línea quebrada compuesta por segmentos de recta paralelos a los ejes de coordenadas.

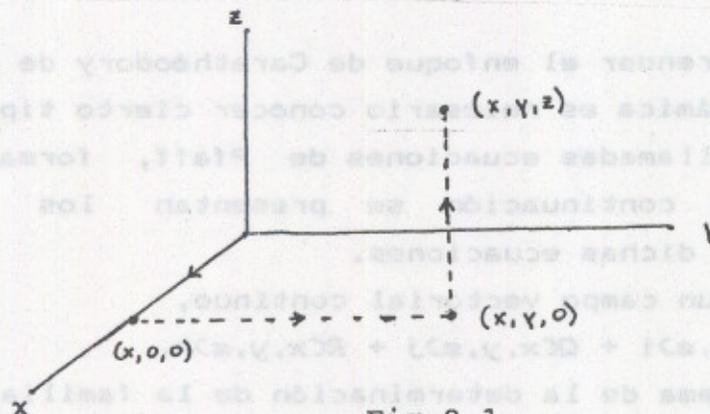


Fig 8.1

Si en cambio, el campo F no es potencial, en ciertos casos se puede escoger un factor escalar $\mu(x,y,z)$ llamado factor integrante, el cual al ser multiplicado por F puede volver a F en un campo potencial. Si este factor existe, entonces

$$\mu F = \nabla U \quad \text{o bien}$$

$$\mu P = \frac{\partial U}{\partial x}, \quad \mu Q = \frac{\partial U}{\partial y}, \quad \mu R = \frac{\partial U}{\partial z},$$

por lo tanto

$$\frac{\partial(\mu P)}{\partial y} = \frac{\partial(\mu Q)}{\partial x}, \quad \frac{\partial(\mu Q)}{\partial z} = \frac{\partial(\mu R)}{\partial y}, \quad \frac{\partial(\mu R)}{\partial x} = \frac{\partial(\mu P)}{\partial z}$$

o bien

$$\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{1}{\mu} \left[Q \frac{\partial \mu}{\partial x} - P \frac{\partial \mu}{\partial y} \right]$$

$$\frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y} = \frac{1}{\mu} \left[R \frac{\partial \mu}{\partial y} - Q \frac{\partial \mu}{\partial z} \right]$$

$$\frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{\mu} \left[P \frac{\partial \mu}{\partial z} - R \frac{\partial \mu}{\partial x} \right]$$

Multiplicando la primera identidad por R , la segunda por P , la tercera por Q y sumándolas miembro a miembro, se obtiene la condición necesaria de existencia del factor integrante μ

$$R \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} \right) + P \left(\frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y} \right) + Q \left(\frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z} \right) = 0$$

esto es, que se cumpla

$$F \cdot \nabla \times F = 0$$

Si esta condición, llamada condición de integración total de la ec. (2), no se cumple, entonces esto quiere decir geoméricamente que no existe ninguna familia de superficies $U(x, y, z) = c$ ortogonales a las líneas vectoriales del campo $F(x, y, z)$.

Si tal familia $U(x, y, z) = c$ existiera, el primer miembro de la ec. (2) podría distinguirse de

$$\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz$$

sólo en cierto factor $\mu(x, y, z)$, el cual sería precisamente el factor integrante de la ec. (2).

Con esto se ve que para la existencia de la familia de superficies $U(x, y, z) = c$, ortogonales a las líneas vectoriales del campo F , se necesita que los vectores F y $\nabla \times F$ sean ortogonales, o en otras palabras, que su producto punto sea cero, y ésta es llamada también condición de integración de la ecuación de Pfaff $Pdx + Qdy + Rdz = 0$ mediante una sola relación $U(x, y, z) = c$.

A continuación se demostrar que la condición $F \cdot \nabla \times F = 0$ es no solamente necesaria, sino también suficiente para la existencia de la familia de superficies ortogonales a las líneas vectoriales.

Obsérvese que las superficies buscadas $U(x, y, z) = c$, la ecuación

$$Pdx + Qdy + Rdz = 0$$

debe reducirse a una identidad, o lo que en este caso sería, en estas superficies la integral de línea

$$\int_L P dx + Q dy + R dz \tag{3}$$

debe ser igual a cero por cualquier camino (entre ellos también por caminos no cerrados).

A. Caminos cerrados.

Consideremos todas las superficies rotacionales posibles, i.e., las superficies vectoriales del campo $\nabla \times F$. En virtud del teorema de Stokes (Ver anexo)

$$\int_C F \cdot dr = \iint_D \nabla \times F \cdot n \, d\sigma$$

donde $dr = dx\mathbf{i} + dy\mathbf{j} + dz\mathbf{k}$ y la integral (3) por cualquier camino cerrado en una superficie rotacional es igual a cero (ya que el producto escalar o punto del vector unitario de la normal n a la superficie y del vector $\nabla \times F$ es igual a cero).

B. Caminos no cerrados.

Tomemos ahora aquellas superficies rotacionales en las que todas las integrales

$$\int_L F \cdot dr = \int_L Pdx + Qdy + Rdz$$

sean iguales a cero también por caminos no cerrados. Construyamos una de estas superficies que pase por un punto dado $M(x_0, y_0, z_0)$, se traza por M alguna línea ortogonal a las líneas vectoriales del campo F , figura 8.2.

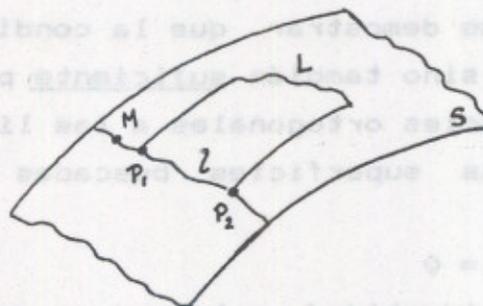


Fig.8.2

Estas líneas se determinan por la ecuación $Pdx + Qdy + Rdz = 0$ a la cual se le agrega la ecuación $z = f(x, y)$ de la superficie arbitraria que pasa por el punto M (lo más frecuente es tomar la

ecuación de esta superficie en la forma $z = f_1(x,y)$ o $z = f_2(y)$ o incluso en la forma $z = \alpha$ (donde α es una constante).

Sustituyendo $z = f(x,y)$ en (8.9) obtenemos una ec. ordinaria de la forma

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy = 0$$

al integrar ésta, se obtiene la curva l buscada que pasa por el punto $M(x_0, y_0, z_0)$ y es ortogonal a las líneas vectoriales (ver figura 8.2)

Si esta línea no es línea rotacional (i.e., línea vectorial del campo $\nabla \times F$), trazando por cada punto de l una línea rotacional, obtenemos la superficie S buscada, ortogonal a las líneas vectoriales del campo F .

Tomando cualquier curva no cerrada L en la superficie S (ver figura 8.2) y trazando líneas rotacionales por sus puntos frontera hasta que se corten con la curva l en los puntos P_1 y P_2 obtenemos una curva cerrada, formada por el segmento de la línea l , determinado por los puntos P_1 y P_2 , la curva L y las dos líneas rotacionales.

La integral curvilínea

$$\int_C Pdx + Qdy + Rdz$$

tomada sobre esta curva cerrada C , es igual a cero, puesto que el contorno está contenido en la superficie rotacional; además la misma integral, tomada sobre el segmento de arco l y sobre los segmentos de las líneas rotacionales, es igual a cero, puesto que el arco l y las líneas rotacionales son ortogonales a las líneas vectoriales del campo F (recordar que las líneas rotacionales son ortogonales a las líneas vectoriales del campo F debido a la condición $F \cdot \nabla \times F = 0$).

Por lo tanto, la integral de línea anterior tomada por un camino no cerrado L escogido arbitrariamente es igual a cero, es decir, la superficie S es la superficie integral de la ecuación (8.9) que pasa por el punto dado M .

B.2 Presentación de la segunda ley de la termodinámica según Carathéodory (20), (21).

En la mayoría de libros de texto el orden de presentación de la Termodinámica (TD) va paralelamente al desarrollo histórico del tema. Para la obtención del concepto de entropía se pone énfasis en el análisis de máquinas ideales o imaginarias.

El procedimiento usual es citar primero imposibilidad de construir máquinas de movimiento perpetuo de varios tipos. Cuando esto se da por sentado, se pueden declarar las condiciones bajo las cuales las máquinas reales pueden operar y derivar todo el cuerpo de aseveraciones positivas que se incorporan a la ciencia de la termodinámica.

Algunas propiedades importantes de las leyes de la termodinámica son consecuencia de que las diferenciales de las funciones U y S sean diferenciales exactas.

Más importante aún es la propiedad matemática de estas leyes descubierta por Carathéodory; sus argumentos se derivan del comportamiento geométrico de un cierto tipo de ecuaciones diferenciales y de su solución. Como resultado, Carathéodory puede obtener de manera puramente formal las leyes de la termodinámica sin recurrir a ideas tales como máquinas ficticias o eficiencia de éstas. En el presente trabajo se contemplará sólo el tratamiento de la segunda ley de la termodinámica.

Consideremos un sistema termodinámico que está compuesto de n partes, cada una de ellas está caracterizada por su presión p_i y su volumen V_i . Todo el sistema está rodeado por paredes adiabáticas. Las partes individuales del sistema están separadas unas de otras por medio de paredes diatérmicas.

Se observa experimentalmente que el sistema no sufre cambios cuando se alcanzan las siguientes condiciones

$$f(p_1, V_1, \dots, p_n, V_n) = f(p_1, V_1) = \dots = f(p_n, V_n) = F(\phi)$$

Esto implica que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. La relación $f(p_1, V_1, \dots, p_n, V_n) = F(\phi)$ es una ecuación de estado del sistema, y

ψ es la temperatura de todo el sistema expresada en alguna escala empírica adecuada.

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica se tiene que

$$dQ = dU + p dV = 0 \quad (4)$$

y para cada subsistema:

$$dQ_i = dU_i + p_i dV_i \quad (5)$$

y

$$dQ = \sum_{i=1}^n dQ_i \quad \text{y} \quad dU = \sum_{i=1}^n dU_i \quad (6)$$

Como se sabe, dQ_i es una diferencial inexacta. Sin embargo, una diferencial inexacta puede transformarse en una diferencial exacta si se encuentra un factor integrante adecuado. El calor Q es una función que depende de dos variables, i.e., $Q=Q(U,V)$ y se puede demostrar que bajo estas condiciones existe un número infinito de denominadores o factores integrantes (Ver anexos).

Así la ecuación (5) se puede convertir en una diferencial exacta. Sea t un factor integrante de manera que:

$$d\varphi_i = dQ_i / t_i \quad (7)$$

y $d\varphi_i$ sea exacta.

Es posible considerar a φ_i como una función de estado del sistema i.e. se puede transformar la ec. (4) de tal manera que las variables independientes sean ϕ y ψ , en lugar de U y V . De esta manera la ec. (4) queda como

$$dQ = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U_i}{\partial \varphi_i} + p_i \frac{\partial V_i}{\partial \varphi_i} \right) d\varphi_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial \psi} + p_i \frac{\partial V_i}{\partial \psi} \right) d\psi \right] = 0 \quad (8)$$

La diferencial dQ no es exacta y en general no se puede asumir que pueda convertirse en una diferencial exacta por la multiplicación de un factor integrante si dQ depende de más de dos variables (ver más adelante). De hecho, solamente es posible volverla exacta cuando que la ec. diferencial (ec de Pfaff) $dQ = 0$ posea una solución (ver anexos). En este caso, que es el de interés, existe un factor integrante t , de manera que

$$d\varphi = \frac{dQ}{t} \quad (9)$$

es exacta.

Más importante aún para este enfoque es la conclusión obtenida por medio de consideraciones geométricas sencillas, i.e., si existe un factor integrante, entonces existen en la vecindad de cualquier punto p muchos otros puntos que no son accesibles desde p a lo largo de la trayectoria $dQ = 0$. Esta consecuencia matemática formal de las propiedades de la ecuación de Pfaff es conocida como el principio de Carathéodory. Esto se ve claramente en el anexo, sin embargo a partir de la figura 8.1 se puede observar la relevancia y utilidad que tiene el principio de Carathéodory en la termodinámica.

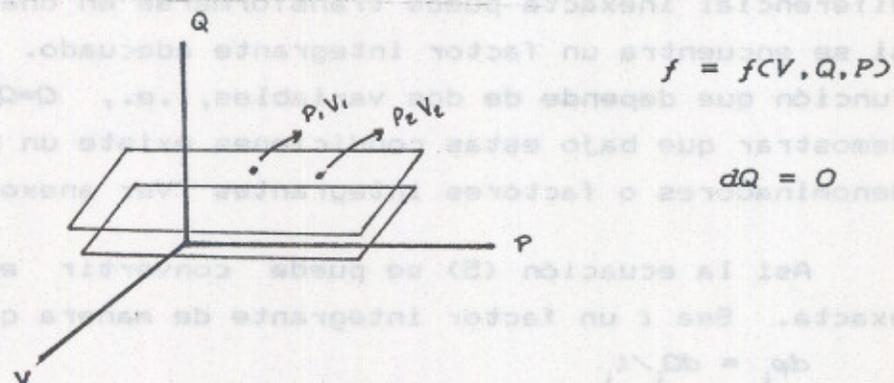


Fig. 8.3.

Considérese, por ejemplo, un gas a una presión dada p_1 y volumen V_1 . El gas puede ser expandido o comprimido de forma adiabática, i.e., a lo largo de la trayectoria $dQ = 0$. El estado final del gas estará dado por p_2 y V_2 que también se encuentra en la misma superficie, ya que el proceso fue hecho adiabáticamente.

Como se puede observar existen muchos valores de p y V fuera de esa superficie que no pueden ser alcanzados por esa trayectoria adiabática.

Para ver las condiciones bajo las cuales la ec. (8) posee un factor integrante como solución consúltese el anexo. Aquí se continuará con los resultados físicos, sabiendo ya que sí existe dicho factor integrante t .

Se asume, para simplificar los cálculos, que el sistema termodinámico consta sólo de dos partes, lo que no significa que se pierda generalidad, pues estos cálculos podrían extenderse a cualquier número de partes.

De las ecs. (6), (7) y (9) se tiene que:

$$t d\phi = t_1 d\varphi_1 + t_2 d\varphi_2 \quad (10)$$

Si tomamos φ_1, φ_2 y ϕ como variables independientes se tiene

$$d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial \varphi_1} d\varphi_1 + \frac{\partial \phi}{\partial \varphi_2} d\varphi_2 + \frac{\partial \phi}{\partial \phi} d\phi \quad (11)$$

dividiendo la ec. (7) entre t

$$d\phi = d\varphi_1 \frac{t_1}{t} + d\varphi_2 \frac{t_2}{t} \quad (12)$$

ahora al comparar la ec. (12) con la ec. (11) se tiene:

$$\frac{t_1}{t} = \frac{\partial \phi}{\partial \varphi_1}, \quad \frac{t_2}{t} = \frac{\partial \phi}{\partial \varphi_2} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \phi}{\partial \phi} = 1 \quad (13)$$

La ecuación (13) muestra que ϕ depende de φ_1 y φ_2 pero no de ϕ . Así, las razones entre t_1, t_2 y t son independientes de ϕ se tiene

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{t_1}{t} \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{t_2}{t} \right) = 0$$

este resultado puede ser reescrito como:

$$\left(\frac{\partial t_1}{\partial \phi} \right) \left(\frac{1}{t_1} \right) = \left(\frac{\partial t}{\partial \phi} \right) \frac{1}{t}$$

en donde se despejó t_1 de la ec. (13) y se derivó con respecto a ϕ . De igual manera para t_2 se tiene

$$\left(\frac{\partial t_2}{\partial \phi} \right) \left(\frac{1}{t_2} \right) = \left(\frac{\partial t}{\partial \phi} \right) \frac{1}{t} \quad (14)$$

Por lo tanto tenemos que

$$\left(\frac{\partial t_1}{\partial \phi} \right) \left(\frac{1}{t_1} \right) = \left(\frac{\partial t_2}{\partial \phi} \right) \left(\frac{1}{t_2} \right) = \left(\frac{\partial t}{\partial \phi} \right) \frac{1}{t} \quad (14)$$

Ahora, t_1 es una función de estado del primer subsistema y sólo depende de φ_1 y de ϕ . De igual manera t_2 es una función del segundo subsistema y depende sólo de φ_2 y de ϕ .

Sin embargo la ec. (14) indica que t_1 y t_2 deben satisfacer la siguiente ecuación

$$\frac{d \ln t_1}{d\phi} = \frac{d \ln t_2}{d\phi} = \frac{d \ln t}{d\phi} = g(\phi) \quad (15)$$

al integrar se obtiene:

$$\int d \ln t = \int g(\phi) d\phi$$

entonces:

$$\ln t = \int g(\phi) d\phi + \ln A(\phi) \quad (16)$$

ya que t depende de ϕ y de φ y la función A sólo depende de ϕ . Como se puede observar, se han omitido los subíndices dado que la ecuación (16) se refiere ya a cualquier sistema termodinámico y t es el factor integrante apropiado para el sistema particular en consideración

A partir de la ec. (16) se puede ver que este factor integrante puede ser separado en dos partes

- una que depende sólo de la temperatura empírica ϕ y
- una que depende sólo de variables de estado del sistema, como φ , cuya diferencial es exacta.

Al reescribir la ec. (16) y tomar el exponente se obtiene

$$t = A(\varphi) \exp \left[\int g(\phi) d\phi \right] \quad (17)$$

En base a lo anterior se puede definir la temperatura absoluta T por medio de

$$T = C \exp \left[\int g(\phi) d\phi \right] \quad (18)$$

donde la constante C relaciona ϕ y T y puede ser determinada por medio de dos puntos fijos, por ejemplo el punto de congelación y el punto de ebullición del agua, así en este intervalo puede decirse que T debe aumentar 100 unidades.

Debe de notarse que C no tiene ningún elemento aditivo, así si C

no es negativo el valor más pequeño que puede tener T es cero, y el valor máximo ser el límite superior de T .

Si nuestro sistema termodinámico consta de sólo una parte, y tomando las ecs. (17), (18) y (9), se puede escribir

$$dQ = Tdp = \frac{TA(\varphi)d\varphi}{C} \quad (19)$$

como $d\varphi$ es una diferencial exacta y $A(\varphi)$ depende de φ se puede definir la diferencial exacta $d\Psi$ como

$$d\Psi = A(\varphi)d\varphi/C$$

entonces la ec. (19) queda expresada como

$$dQ = Td\Psi$$

o en la forma más conocida, con S como

$$S = \frac{1}{C} \int A(\varphi)d\varphi + K, \text{ donde } K \text{ es una constante.} \quad (20)$$

$$dQ = TdS \quad (21)$$

Que es la expresión estándar para la segunda ley de la termodinámica.

Se observa que la diferencial de la entropía es una diferencial exacta, i.e., es una función de estado del sistema, y es constante a lo largo una trayectoria adiabática, $dQ = 0$.

A continuación se demostrará que la función A es una función que depende de φ y que la entropía total del sistema es igual a la suma de la entropía de cada subsistema.

Si el sistema esta constituido de dos partes en contacto térmico se pueden combinar las ecs. (10) y (21) para obtener

$$Adp = A_1 d\varphi_1 + A_2 d\varphi_2 \quad (22)$$

Sabemos que A y φ dependen de φ_1 y φ_2 , que φ_1 y φ_2 no dependen entre sí y tenemos que demostrar que A depende de φ . Esto lo podemos hacer tomando el siguiente jacobiano (determinante de la matriz jacobiana)

$$J \frac{\partial(A, \varphi)}{\partial(\varphi_1, \varphi_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial A}{\partial \varphi_1} & \frac{\partial A}{\partial \varphi_2} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} & \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} \end{vmatrix}$$

El hecho de que el jacobiano es igual a cero nos indica que A depende de φ , ya que φ_1 y φ_2 son independientes, así la condición para que $A = A(\varphi)$ es:

$$\frac{\partial A}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} - \frac{\partial A}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} = \alpha, \text{ donde } \alpha \text{ debe ser cero.}$$

Para demostrar que $\alpha = 0$ diferenciamos A_2 con respecto a φ_1 y diferenciamos A_1 con respecto a φ_2 . Así, obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial A}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} + A \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} = 0 \quad (24)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} + A \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varphi_2 \partial \varphi_1} = 0$$

restando la ec. (25) a la ec. (24) y dado que las segundas derivadas conmutan tenemos que

$$\frac{\partial A}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} - \frac{\partial A}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} = 0 = J \frac{\partial(A, \varphi)}{\partial(\varphi_1, \varphi_2)}$$

Así, se demuestra que A es una función de φ , donde $d\varphi = \sum d\varphi_i$. Bajo estas condiciones tenemos una ec. similar a $dQ = TdS$ para cada subsistema de un sistema termodinámico. Como $dQ = \sum dQ_i$, vemos a partir de las ecs. (20) y (22) que

$$dS = \sum dS_i$$

Ya que en la definición del concepto de entropía, ec.(20), se observa que la función A está involucrada y por la ec.(22) se ve que A es una función aditiva, por lo tanto S también es una función aditiva de los subsistemas.

9. RESULTADOS.

9.1 Enfoque histórico de la segunda ley de la termodinámica.

1. El desarrollo de la teoría de la termodinámica se presenta tal y como fue originalmente desarrollada, i.e., planteando la situación original del problema por medio de esquemas de máquinas cíclicas térmicas y el ciclo de Carnot.

2. El tipo de modelo que se utiliza en esta presentación es la de esquemas macroscópicos (máquinas térmicas ideales).

3. Los conceptos básicos a partir de los cuales se llega al concepto de entropía se obtienen directamente de la experiencia, i.e., calor, trabajo, energía interna y temperatura.

3. Utiliza enunciados obtenidos de la experiencia directa para deducir el concepto de entropía (Kelvin-Planck y Clausius).

4. Estos enunciados se refieren a procesos que sólo ocurren en máquinas térmicas ideales, lo cual le resta generalidad a la exposición.

5. La justificación de las características de la función entropía son netamente cualitativas. El tratamiento matemático de los enunciados es escaso y la poca herramienta matemática que utiliza es del nivel del cálculo integral.

9.2 Enfoque postulacional de la segunda ley de la Termodinámica.

1. Este enfoque se basa en cuatro postulados fundamentales, por medio de los cuales Callen el concepto de entropía acompañada de una serie limitada de sus características. El desarrollo posterior del aparato matemático de dicha teoría permite la deducción de las características restantes, con el fin de lograr la completitud conceptual de la entropía.

2. Se postula que la entropía es extensiva, continua, diferenciable, que aumenta en forma monótona, y que la entropía de los subsistemas que la constituyen es aditiva.

3. El aparato matemático del enfoque de Callen se apoya principalmente en el cálculo diferencial

4. A excepción del primero, estos postulados no se derivan de la experiencia. El enfoque de Callen presupone la noción cualitativa de calor y la noción de temperatura absoluta.

9.3 Enfoque axiomático de la segunda ley de la termodinámica.

1. El enfoque de Carathéodory se basa en el siguiente axioma:

En las vecindades de cualquier estado arbitrario J_0 de cualquier sistema físico, existen estados vecinos J , los cuales no son accesibles desde J_0 a lo largo de trayectorias adiabáticas.

2. A partir de este axioma y usando la herramienta matemática del cálculo vectorial y teoría de ecuaciones de Pfaff, se deriva la segunda ley de la termodinámica y obviamente todas sus consecuencias, tal y como sucede con el enfoque tradicional.

3. En el enfoque axiomático no hay necesidad de recurrir a conceptos ingenieriles como el de máquina térmica ideal, los cuales le restan generalidad al concepto de entropía. La universalidad del concepto de entropía, en el enfoque de Carathéodory, se ve asegurada por el hecho de que dicho concepto es deducido matemáticamente de un axioma que no está limitado por constricciones ingenieriles. El concepto de entropía del enfoque de Carathéodory goza de la generalidad científica que sólo deviene del alto grado de desarrollo matemático de una teoría.

4. El enfoque de Carathéodory prescinde totalmente del concepto de calor, y deduce matemáticamente la noción de temperatura absoluta.

5. La función entropía y sus características son claramente comprendidas a partir de la geometrización de la segunda ley de la termodinámica.

6. El modelo utilizado por Carathéodory para la deducción de la segunda ley de la Termodinámica es un modelo matemático que no hace referencia a ningún tipo de experimento o sustancia en especial.

10. DISCUSION DE RESULTADOS

Debido a que el principio de Carathéodory (1909) no se basa directamente en la experiencia y a que su demostración puede parecer larga e implica cierto grado de dificultad matemática (el cual debería ser accesible sin duda al nivel de licenciatura de un Químico), la mayoría de Físicos y autores de libros de principios de siglo, no prestaron la atención debida a su trabajo, negando así su importancia, tendencia que aún existe en la actualidad. Fue así que hasta 1921 Max Born desarrolla más este principio, y se ve incrementado el número de autores que lo exponen (Born, 1949; Buchdahl, 1949, 1954, 1955; Chandrasekhar, 1939; Eisenschitz, 1955; Land, 1926; Margenau & Murphy, 1943) (22).

El mejoramiento en claridad y énfasis directo en el contenido esencial logrado por este nuevo enfoque sobre la segunda ley de la termodinámica fue obvio. El intento de Carathéodory de presentar la termodinámica sobre una base axiomática fue retomado desde entonces por pocos autores, entre ellos P.T. Landsberg quien logró geometrizar también la tercera ley (1956, 1961). Todavía hace unos pocos años, Landsberg (23) menciona que al enfoque de Carathéodory aún se le continúa considerando como difícil de comprender, a pesar de su simplicidad y rigor teórico..

Esto sólo muestra que todavía en el ámbito científico se prefiere evitar el camino de la axiomatización, pese a su gran importancia en todo desarrollo de una teoría (24). Así se prefiere introducir al estudiante a la Termodinámica por medio del desarrollo histórico, ya que nos parece estar más familiarizados con leyes deducidas de observaciones directas (accesibles a todos), aunque luego éstas se deriven de máquinas térmicas imposibles de construir.

Una teoría científica puede ser expuesta, según Bunge (25), de tres maneras: histórica, heurística o intuitiva y axiomática.

Debido a que el principio de Carathéodory (1909) no se basa directamente en la experiencia y a que su demostración puede parecer larga e innecesaria grado de dificultad matemática (el cual debería ser accesible sin duda al nivel de licenciatura de un Galileo), la mayoría de físicos y autores de libros de principios de siglo, no prestaron la atención debida a su trabajo, negando así su importancia, tendencia que aún existe en la actualidad. Fue así que hasta 1921 Max Born desarrolló más este principio, y se ve incrementado el número de autores que lo exponen (Born, 1949; Buchdahl, 1949, 1954, 1955; Chandrasekhar, 1959; Eisenbach, 1955; Land, 1958; Margenau & Murphy, 1943) (22).

El mejoramiento en claridad y énfasis directo en el contenido esencial logrado por este nuevo enfoque sobre la segunda ley de la termodinámica fue obvio. El intento de Carathéodory de presentar la termodinámica sobre una base axiomática fue retomado desde entonces por pocos autores, entre ellos P.T. Landsberg quien logró generalizar también la tercera ley (1955, 1961). Todavía hace unos pocos años, Landsberg (23) menciona que al intentar de Carathéodory aún se le continúa considerando como difícil de comprender, a pesar de su simplicidad y rigor lógico.

Esto sólo muestra que todavía en el ámbito científico se prefiere evitar el camino de la axiomatización, pese a su gran importancia en todo desarrollo de una teoría (24). Así se prefiere introducir al estudiante a la termodinámica por medio del desarrollo histórico, ya que nos parece estar más familiarizados con leyes deducidas de observaciones directas (accesibles a todos), aunque luego éstas se derivan de ecuaciones técnicas (posibles de construir).

Una teoría científica puede ser expuesta, según Bunge (25), de tres maneras: histórica, heurística o intuitiva y axiomática.

*El impulso permanente del ser humano
es buscar el orden y la armonía
ocultos en lo heterogéneo y
cambiante del mundo visible.*

Niels Bohr.

*Lo que se desea despertar
no es el deseo de creer,
sino el de encontrar,
que es todo lo contrario.*

Bertrand Russell.

El impulso permanente del ser humano
es buscar el orden y la armonía
ocultos en lo heterogéneo y
cambiante del mundo visible.

Meira Bohr

Lo que se desea descubrir
no es el deseo de crear,
sino el de encontrar,
que es todo lo contrario.

Bertrand Russell.

10.1 Análisis del enfoque convencional de la segunda ley de la Termodinámica.

La exposición convencional expone fielmente el desarrollo de la teoría ya que coloca al estudiante en la situación original del problema. Aunque se ilustre la deducción con esquemas de máquinas térmicas, el estudiante inquieto usualmente encuentra cierta falta de profundidad en esta clase de exposición (26). Este sentimiento de parte del estudiante no resulta del todo injustificado, ya que debe tenerse en cuenta que se le está introduciendo a la teoría de la Termodinámica en la forma en que originalmente se hizo y, por ende, con las mismas deficiencias que presentaba la teoría en su primer estado.

La teoría de la termodinámica fue desarrollada según un modelo del tipo "caja negra"¹ (27); sin embargo esto no es un argumento en su contra. En efecto, la termodinámica ha mostrado que es capaz de explicar satisfactoriamente a nivel macroscópico el comportamiento fisicoquímico de las sustancias.

Sin embargo, es en otros puntos en los que esta versión convencional de la entropía muestra deficiencias, i.e., al hacer uso de experiencias netamente ingenieriles con máquinas térmicas y refrigeradores de Carnot. La teoría pierde generalidad al limitarse ella misma a esta área. Así, por ejemplo, el enfoque convencional utiliza una serie de conceptos básicos que se refieren a una serie relativamente grande de cualidades de un sistema que son irreducibles entre sí. Esto por no mencionar que algunos conceptos básicos dependen, en su formulación, de la limitante postulación de máquinas ideales. En tanto, una teoría de mayor rigor científico reduce al mínimo los conceptos básicos, planteando como derivados los demás conceptos aplicables al sistema. Obviamente, la derivación de conceptos en una teoría permite que se exhiban las relaciones básicas que constituyen una teoría.

¹ Una teoría de caja negra es aquella que no explica el mecanismo interno que genera las propiedades observables de un sistema. Una teoría de este tipo mantiene su explicatividad a nivel de lo observable.

La meta última de las ciencias naturales es la explicación y descripción de hechos reproducibles, en este caso es obvio que no se pueden reproducir hechos que ocurren en máquina cíclicas térmicas ideales.

La carencia de perspectiva matemática en la formulación del enfoque convencional no permite que se expliquen con exactitud los conceptos, premisas y derivaciones básicas, y de allí que se obtenga ambigüedad, falta de simplicidad y justificación en el significado físico de una teoría.

10.2 Análisis del enfoque postulacional de la segunda ley de la Termodinámica.

El enfoque que ofrece Callen parte de cuatro postulados que contienen información tanto de tipo directamente observacional como información propia de la función que define a ésta (postulado I).

La existencia de la entropía, como tal, no es deducida en ningún momento, sino postulada (postulado II).

Característico de este enfoque es el centrarse en las fórmulas más útiles (no necesariamente las más fundamentales) de la teoría y lanzarse a elaborar sus consecuencias y a aplicarlas.

El principal argumento en contra de este enfoque es que la existencia de la función entropía no surge del desarrollo de un sistema, como en los casos de los enfoques convencional y axiomático, sino simplemente es postulada en compañía de pocas de sus características. Evidentemente, el enfoque de Callen simplifica ampliamente el trabajo del tratamiento matemático, pero a costa de suponer conceptos que una teoría derivaría antes de presuponer.

Callen no ofrece una versión global de la segunda ley de la termodinámica, y por ello, sacrifica la comprensión de los conceptos fundamentales; esto se debe a que su interés es hacer patente el alcance del concepto de entropía y las aplicaciones que surgen de su relación con otras leyes y conversiones de la termodinámica.

Callen presenta inicialmente la entropía caracterizándola con ciertas propiedades, permitiendo el tratamiento matemático el surgimiento de las restantes. Ahora bien, debido a lo anterior, el enfoque de Callen adolece de falta profundidad matemática. Sin embargo, esto no obsta para que dicho enfoque sea adecuado para el logro de sus objetivos.

Además una teoría bien construida no parte de conceptos definidos parcialmente, como la presentan en este enfoque, sino de conceptos primitivos. Sin embargo, en favor de Callen se puede decir que en su sistema, se postula un concepto parcialmente definido, para iniciar la derivación del sistema debido a que no hace referencia a hipotéticas experiencias convencionales con una serie de artefactos ingenieriles ideales.

10.3 Análisis del enfoque axiomático de la segunda ley de la Termodinámica.

En ciencia uno de los principales objetivos de toda teoría es la búsqueda de claridad y rigor de sus conceptos y enunciados, los cuales, en los estados iniciales de la mayoría de las teorías son lanzados de modo intuitivo o semi-intuitivo. Esto es comprensible, ya que las teorías deben ser sometidas continuamente a análisis y modificaciones, propias de la evolución en la ciencia. La axiomatización de una teoría implica una maduración del nivel de la misma, ya que al someterla a axiomatización de ésta se va depurando bajo rigurosa crítica.

La crítica, evaluación y, eventualmente la sustitución por un sistema diferente de ideas, requiere como una condición necesaria, la axiomatización que permite aumentar la claridad de los conceptos relativos a la Física. Además, la axiomatización permite evaluar con mayor precisión los aspectos de simplicidad, economía de conceptos básicos, organización, etc., así como permite una visualización más directa de las presuposiciones teóricas. Por ejemplo, la axiomatización de la segunda ley realizada por Carathéodory pudo eliminar el concepto de calor, el cual es un concepto factual, y el concepto de máquinas térmicas cíclicas ideales, simplificando con ello la teoría.

Los avances ovbios alcanzados por la axiomatización de la teoría de la segunda ley de la termodinámica incluyen la comprensión física de las características de la función entropía, la cual es posible por la geometrización que se hace de las diferentes funciones y propiedades que van surgiendo a lo largo del desarrollo matemático a partir del principio de Carathéodory.

El enfoque axiomático de Carathéodory es el que más se adecúa, entre los enfoques presentados, a los cánones más elevados de la ciencia de alto nivel. De esta manera, el enfoque axiomático incluye la caracterización detallada y matemática de los conceptos básicos de la segunda ley de la termodinámica, lo cual no sucede con el enfoque convencional y el de Callen. Esto, además, de su eliminación como presupuestos de conceptos como calor, ciclo térmico, etc., conceptos básicos en los anteriores enfoques; los conceptos en cuestión son derivados de un único concepto básico: el de proceso adiabático. Además de los conceptos formales, también las características de la función entropía son explicados físicamente por medio de la geometrización; tal es el caso de la inexactitud de la diferencial del calor y la posibilidad de la conversión de ésta a una diferencial exacta (entropía) que ya así puede ser de gran utilidad en la Termodinámica en la obtención de ecuaciones de estado de diferentes sustancias. El surgimiento del factor integrante (derivado de la anterior condición) se ve matemáticamente como una necesidad para realizar esta transformación.

Además, la axiomatización de la segunda ley de la termodinámica muestra su eficiencia al poder derivar todos los enunciados y propiedades correspondientes a ellos por la vía segura de la geometrización. El enfoque axiomático de Carathéodory hace patente el poder de generalización de las matemáticas, llegando a una visión que lleva a una concepción de las matemáticas que las concibe no sólo como auxiliares vacíos para computar datos, sino como conceptos fundamentales que permiten encontrar todas las relaciones relevantes que median en el seno de las relaciones físicas.

La axiomatización de la segunda ley de la termodinámica no implica que ésta pase inmediatamente de un modelo caja-negrista a un modelo del tipo de caja translúcida o mecanicista . Esto se debe, a que dicha axiomatización sigue manejando su explicatividad al nivel macroscópico de los sistemas termodinámicos. A pesar de su matematización y su mayor amplitud, la teoría de Carathéodory sigue todavía el modelo del "Input y Output" (28), es decir, sigue concibiendo su función básica en términos de introducción de información y obteniendo resultados fieles a la realidad física. Dicho enfoque no se permite superar las limitaciones tradicionales de la formulación de la segunda ley , en cuanto a la clásica negativa de hipotetizar acerca de los mecanismos internos que generan.

A pesar de que se suele decir que el enfoque de Carathéodory es sumamente complicado, puedo afirmar que las matemáticas necesarias para poder seguirlo y comprender su desarrollo no son altamente complicadas. Algo de conocimiento de cálculo diferencial e integral , cálculo vectorial y ecuaciones de Pfaff bastan para comprender a plenitud el desarrollo en cuestión.

En virtud de lo anterior, la enseñanza del enfoque axiomático podría servir como ilustración, en la carrera de Químico, del potencial que encierran las matemáticas en la formulación de teorías de alto nivel . Esto sin mencionar el inmenso beneficio que supone para el estudiante un ejercicio concreto de claridad y rigor científicos. El enfoque de Carathéodory nos permite ver claramente que las matemáticas no solo sirven para computar datos experimentales y ajustarlos estadísticamente, sino que es el más poderoso generalizador.

Este enfoque pone de relieve lo limitado de una de las mayores tendencias que existe entre los científicos actualmente, i.e., la de perderse en la acumulación de datos, mediciones, inocuas modificaciones, cómputos, curvas estadísticas, etc., sin que esto corresponda a una teoría en la que se pueda encajar los resultados obtenidos ,buscando la generalidad, explicatividad y predicibilidad que busca la genuina ciencia.

10.4 Análisis del operacionalismo en base a los diferentes enfoques de la segunda ley de la Termodinámica.

La época de apogeo del Operacionalismo surge entre la Primera y Segunda Guerra Mundial. Fue una visión tan difundida que sólo Einstein y Planck se atrevieron a sostener en esos tiempos que la Física intenta conocer la realidad. La desconfianza hacia el concepto mismo de realidad parece tener sus raíces en los empiristas británicos, a través de los positivista y pragmatistas. Siguiendo esta línea de rechazo, el operacionalismo propone que todo concepto debe estar definido o ser identificado con un conjunto de operaciones reproducibles. Esta posición operacionalista permite, además, evitar una serie de objeciones empiristas en contra de las entidades inobservables que postula la ciencia de alto nivel teórico, e.g., los conceptos de electrón, función de estado, etc.

En base a lo anterior, dentro de tal tendencia el operacionalismo, exige que los términos científicos, tales como solubilidad o longitud puedan definirse en base a procedimientos experimentales apropiados. Aquí ya se puede observar que *todas las llamadas definiciones operativas adolecen de circularidad*. En efecto, el criterio con que buscamos las operaciones definitorias de un concepto presupone ya una previa definición más o menos clara del concepto a definir. Popper en su "Lógica de la Investigación Científica" (29), hace mención de un ejemplo que ilustra la circularidad mencionada anteriormente: " x es soluble en agua si y sólo si, a) al introducir x en agua, x desaparece y b) cuando, una vez que se ha evaporado el agua se recupera una sustancia que, a su vez, es soluble en agua".

Otra de las principales razones de la circularidad es que los experimentos (con los que intenta definir los conceptos en el Operacionalismo) no son nunca concluyentes, i.e., necesitan a su vez ser contrastados en base al concepto que dichos experimentos intentan definir. Este enfoque define como un ácido a *aquella sustancia que es capaz de hacer virar a rojo el papel tornasol*; esto hace patente que si se puede llegar a determinar que una sustancia es ácida por un método diferente, ésta ya no podría

incluirse bajo el concepto anteriormente definido de *ácido*, porque la operación que definió a la segunda sustancia no es la misma y por lo tanto los conceptos no son iguales, dando como resultado esto, la obtención de tantas definiciones de un solo concepto como operaciones sean posibles realizar. En realidad, es un lugar común en la ciencia el hecho de que existen diferentes métodos de caracterizar el mismo concepto. El operacionalismo, pues, va en contra de la visión cotidiana del quéhacer científico.

Tales objeciones en contra del operacionalismo son consecuencia lógica de la confusión entre un concepto y sus indicadores científicos. Lamentablemente las definiciones operacionalistas abundan en los libros de texto.

La tendencia a darle tanta importancia a las operaciones, cálculos y mediciones del Operacionalismo nació con la buena intención de ponerle un límite a la especulación desenfrenada que existía en la llamadas *ciencias blandas*, como la psicología, la sociología, economía y otras. Pero tal espíritu de búsqueda de la realidad deformó hasta el punto de llegar a la negación de ésta.

En realidad, ningún concepto en las ciencias básicas se refiere a operaciones de laboratorio, por ejemplo, es más, estas operaciones suponen conceptos.

Es de todos conocido que las pruebas empíricas son de gran importancia en la ciencia. Sin embargo, tal conocimiento, debe llevarnos a visualizar tales pruebas como fuente de significado de conceptos. En todo caso, lo empírico debe verse como una instancia que garantiza la rigurosidad de los conceptos científicos, aparte de constituirse en la instancia decisiva que corrobora hechos y prueba hipótesis. En otras palabras, los aspectos empíricos no se necesitan para atribuir significado, sino para garantizar la rigurosidad de estos. Esto aparte de su función como aspectos relevantes que determinan el valor de verdad de hipótesis científicas.

Además el Operacionalismo constituye una filosofía que va en contra del principal objetivo de las ciencias físicas, que es el de explicar el mundo físico en términos físicos y no en términos de operaciones humanas. Las experiencias humanas y sus

operaciones son el objetivo de estudio de disciplinas como la Psicología y sus operaciones son el objeto. El referente de una idea física notiene que identificarse con tales objetos de la Psicología; las ideas físicas apuntan hacia una realidad que no se constituye a partir de experiencias ni operaciones humanas, sino que tienen una existencia previa e independiente. De no ser así, la ciencia habría retrocedido a un antropocentrismo en su visión del mundo.

La observación científica, como tal, aporta conocimiento rudimentario (o primitivo) en la interpretación del mundo físico, pero existe conocimiento que en esencia va más allá de la observación. El conocimiento por la exigencia de sus requerimientos y su repercusión en la vida humana, no puede sujetarse a la contingencia y fugacidad de las percepciones sensoriales ni las operaciones físicas y mentales que lleva a cabo el hombre. Es más, muchos de los datos que se captan por medio de observaciones, mediciones o cálculos indirectos no tendrían mayor sentido si éstos no se introducen en un cuerpo de ideas previamente concebidas como lo son las teorías. Estas teorías ciertamente no son sólo acumulaciones de datos experimentales; su función es explicarlos, interpretarlos, completarlos, y, por ende, ir más allá de ellos.

El desarrollo del enfoque operacionalista muestra su radical incorrección. El desenvolvimiento de la postura operacionalista equivale a su refutación.. La Termodinámica clásica es una teoría que ha mostrado su validez y que aún se mantiene, incluso bajo criterios tanh estrictos como los de Popper (29 - 32). Sin embargo, según la filosofía del Operacionalismo, ni el planteamiento original de la teoría es válido, ya que ésta no sólo no surgió de experiencias directas, sino que depende de un importante, aunque ajeno concepto de máquinas térmicas cíclicas ideales que no pueden ser llevadas al campo de la experiencia humana.

Además la entropía para el Operacionalismo no puede ser definida, ya que ésta no puede ser medida directamente. Si el enfoque convencional no es admitido como válido por el Operacionalismo, mucho menos lo serán el enfoque postulacional y

axiomático de la misma, en los cuales se va reduciendo cada vez más la cantidad de conceptos primitivos que tienen relación directa con experiencia.. Desde el momento en que se sabe que la entropía es una función inobservable, no es posible cuantificarla directamente y, por lo tanto, no es posible ni siquiera definirla según el Operacionalismo. Así, el Operacionalismo estaría despojando de sentido a una de las teorías que más se distingue por su potencia predictiva.

Como se mencionó anteriormente, la entropía no puede ser medida directamente pero sí puede serlo de forma indirecta, sin embargo para ello se necesita de conceptos ya establecidos, tales como trabajo, calor, temperatura, etc., cuyas mediciones están relacionadas con diferentes instrumentos. Esto implicaría, bajo el enfoque operacionalista, que el cálculo de la entropía a partir de diferentes mediciones, nos daría automáticamente diferentes conceptos de ella. Esto es intuitivamente incorrecto..

*La paradoja está ahora totalmente establecida:
que las mayores abstracciones son las verdaderas
armas con las cuales se controla nuestro concepto
de los hechos concretos.*

A. N. Whitehead.

*Absolute certainty is a privilege of
uneducated minds and fanatics. It is
for scientific folk an unattainable
ideal.*

A. C. Doyle.

la paradoja está ahora totalmente establecida,
que los mayores obstáculos son los verdaderos
en vez de los errores de concepto.
En los hechos concretos.

A. W. Whitehead

Absolute certainty is a privilege of
wounded minds and forests. It is
for scientific faith or warlike

ideal.

A. C. Doyle

11. CONCLUSION

En base al análisis comparativo realizado acerca de los tres enfoques de la segunda ley de la termodinámica se puede observar que el método axiomático es el que cuenta con el mayor número de características que debe tener la introducción de un concepto en cualquier área científica.

El desarrollo convencional de la segunda ley de la Termodinámica se basa en la deducción del concepto de entropía a partir de ciclos de máquinas térmicas ideales, artefactos que aunque imposibles de construir en la realidad, hacen parecer este enfoque más asequible al lector por ofrecer una visualización fácil de los procesos termodinámicos. Posiblemente al lector inquieto no le satisfagan por completo algunas deducciones de la presentación convencional, y no es para menos, pues de más está recordar que se le está introduciendo el concepto de entropía vía el primer estado evolutivo de la teoría. Pero, como se sabe, la facilidad de comprensión de una teoría no implica que ésta sea científicamente rigurosa. De este modo, considero que el enfoque convencional no cumple con los cánones de sistematicidad matemática que caracterizan a los estadios evolutivos más altos de la ciencia.

Además, el enfoque convencional manifiesta una dependencia inconveniente respecto a inexistentes artefactos relativos al área de la ingeniería. Esto puede conducir a errores de interpretación del concepto de entropía, debido a que se le puede relacionar inadecuadamente con conceptos ingenieriles. De esta forma se estaría alterando el significado del concepto en cuanto que la entropía es un concepto fundamental de la teoría de la termodinámica, y no un concepto que pueda ser definido a partir de la tecnología relativa a esa ciencia. Considero conveniente mencionar que los conceptos primitivos del enfoque convencional son del tipo factual, es decir, tienen sus bases más profundas en la experiencia. Así, los conceptos de calor, trabajo, energía interna y temperatura, se basan en observaciones directas y no son justificadas matemáticamente en ningún momento. De aquí, que se considere como cualitativo el desarrollo que se hace de la

entropía, el detrimento de la cuantitatividad que está en la base del enfoque matemático y, por ende, del alto nivel teórico de la termodinámica. Esto aparte de que el enfoque convencional asume como primitivas todas las anteriores nociones derivadas de la experiencia, suposición que condena a que esas nociones no sean explicadas.

La justificación *a priori* del concepto de entropía en el enfoque convencional es más cualitativa que formal, es más carece del formalismo matemático que se necesita para que los conceptos queden completamente claros y así la teoría sea fácil de criticar, evaluar y analizar.

El enfoque postulacional de Callen de la segunda ley de la Termodinámica evita recurrir a diagramas y utiliza cuatro postulados de los cuales únicamente el primero se basa en observaciones directas. Callen introduce la entropía en su segundo postulado y en los siguientes la caracteriza, de manera que el concepto de entropía NO surge como necesidad matemática, sino se da por sentada su existencia, lo cual tiene como consecuencia que el concepto de entropía quede sin explicar. El posterior desarrollo matemático y parcial justificación del concepto de entropía será forzosamente incompleto y falta de rigor, al menos, comparándolo con el enfoque de Carathéodory. De esta manera, algunas características como su aditividad sobre los subsistemas que la componen, la propiedad monótona creciente de la función, etc., son únicamente postuladas y su origen no es matemáticamente justificado.

El enfoque de Callen, sin embargo, está más formalizado que el convencional, ya que ofrece una simplicidad formal y su verificación se lleva a cabo por la teoría derivada del desarrollo de los postulados. A pesar de ello, este enfoque aún deja abierto el problema del origen matemático de la función entropía y la caracterización formal de las características de ésta. Este objetivo lo logra la axiomatización de Carathéodory. No está demás mencionar que este enfoque axiomático ha sido modificado por otros autores en algunos aspectos para darle mayor generalidad; sin embargo, Carathéodory en su versión original ya muestra el avance que ésta representaría para la comprensión de la segunda

ley de la termodinámica.

Este enfoque axiomático no utiliza diagramas ni postulados, recurre únicamente a un principio observacional, que es la interpretación física de las ecuaciones de Pfaff. Dicho principio es el de Carathéodory, a partir del cual se desarrolla el teorema matemático de su nombre. Este teorema muestra cómo surge el concepto de entropía de manera puramente formal. En él se recurre a ecuaciones de Pfaff como herramienta matemática esencial. A lo largo del desarrollo se observa cómo surgen propiedades de la entropía, se justifica el uso de un factor integrante específico, surge matemáticamente la temperatura absoluta, y se prescinde del calor para el desarrollo posterior de la teoría, simplificándose así ésta.

Como ya se vio en el enfoque de Carathéodory, ninguna característica de la entropía es postulada, todas tienen su justificación matemática, y al mostrar de esta forma el origen de ellas se hace posible su interpretación geométrica la cual es de gran ayuda en la comprensión de este concepto. Es de esta forma que el enfoque axiomático logra la completa formulación matemática de la segunda ley de la termodinámica. Con ello, la teoría gana en cuanto a la claridad de los conceptos básicos. Esto se debe, repetimos, a su estricta formalización matemática. Tal sistematización, adicionalmente nos da aquellos beneficios que devienen de la simplicidad y economía teórica, aspectos que aunados a la claridad y rigor mencionados, facilitan la evaluación crítica y análisis de las teorías científicas.

Posiblemente, a pesar de que este enfoque ofrece una mejor visualización física y comprensión plena y profunda del concepto de entropía, pueda parecer difícil, por el nivel de las matemáticas que son necesarias para su comprensión. Por ello se recomienda que el enfoque axiomático no se omita en la enseñanza de la termodinámica.

Por último, he tratado de refutar el posible enfoque operacionalista de la segunda ley. Las inconveniencias de este enfoque resaltan cuando se comparan con las bondades que ofrece el enfoque axiomático defendido aquí.

Así, una postura operacionalista exigiría una prueba empírica para mostrar la existencia de la entropía y cuantificarla. Esto, sin embargo no se puede realizar directamente, aunque sí por diversos métodos que arrojarían diferentes definiciones de un mismo concepto. Resalta, para poner un ejemplo, la diferencia de economía teórica entre el enfoque operacionalista y el de Carathéodory. Este último lleva a una reducción de los conceptos básicos y, por lo tanto, a una explicación de las características básicas de los sistemas termodinámicos. En tanto, el enfoque operacionalista multiplica innecesariamente los conceptos de la termodinámica. Así, el operacionalismo ofrece una visión del mundo centrada en el experimentador, al tratar siempre de identificar objetos de estudio con una operación, y con ello confunde la realidad con los criterios de adecuación de la teoría a la realidad.

Para concluir, el enfoque axiomático de la segunda ley de la termodinámica muestra que sí existe la posibilidad de llegar a un concepto nuevo, la entropía, a través de un desarrollo puramente formal, que presupone un solo concepto, a saber, el de proceso adiabático. Se logra pues explicar la génesis del concepto básico de la segunda ley de la termodinámica, quizás el objetivo más alto a que pueda aspirar la formulación científica de dicha ley.

*Preferiría comprender una sola causa
que ser el rey de Persia.*

DEMOCRITO

*En la investigación del conocimiento
yo no siento más que la alegría de
mi voluntad, la alegría de engendrar.*

Friedrich Nietzsche.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo deseo expresar mi profundo agradecimiento a mis padres, Francisco Cruz Quintana y Rita González de Cruz, quienes con sus constantes cuidados, amor e inmensa comprensión contribuyeron enormemente a mi desarrollo como individuo.

A Donald Rosales, alma gemela de mi ser, por su constante compañía, apoyo y valiosa guía en mi formación científica y filosófica.

A Igor Slowing, mi gran amigo, por las eternas y enriquecedoras discusiones que sostuvimos sobre Filosofía, Arte, Ciencia y Mundo.

Además, deseo hacer patente mi agradecimiento sincero a las siguientes personas, que de una u otra forma, fueron dando forma al capítulo de mi vida que, satisfactoriamente, culmina con la obtención de mi título.

A la Licda. Diana E. Pinagel y a mi asesor, Jorge Mario Rodríguez, por la gran ayuda que obtuve de ellos durante el desarrollo de este trabajo.

A la Ingeniera Lillian Paiz, por su apoyo, solidaridad y estímulo durante mi período de trabajo en la Universidad del Valle de Guatemala.

Y, finalmente, al Dr. César Amílcar Morales, a Miriam de Morales, a Isabel Lemus Bailón y a Analiz de Argueta por la especial relación que existe entre nosotros.

Una vida sin búsqueda no es digna de ser vivida.

SOCRATES.

*The fairest thing we can experience is the mysterious.
It is the fundamental emotion which stands at the cradle
of true art and true science. He who knows it not and can
no longer wonder, no longer feel amazement, is as good
as dead, a snuffed - out candle.*

Albert Einstein.

The side in question no longer exists.

SECRET.

The greatest thing we can experience is the mysterious.
It is the fundamental emotion which stands at the cradle
of all true religion and true science. He who knows it not and can
no longer wonder, no longer feel amazement, is as good
as dead, a stuffed owl.

Albert Einstein

12. RECOMENDACIONES

1. Ciertamente el enfoque axiomático de la termodinámica no se ha caracterizado por una gran acogida tanto entre profesores como entre autores de libros de texto y de esto se han percatado los mismos partidarios del sistema. Sin embargo, en virtud de lo expuesto en este trabajo, se hace evidente, la importancia que tiene tal postura científica, no sólo en cuanto a las características constitutivas de la termodinámica, sino también en los efectos que produce en los estudiosos de ésta, a saber, el habituarse al rigor y claridad científica. Es por ello que se sugiere que aunque se introduzca al estudiante a la termodinámica por medio del enfoque convencional, no se prescinda del axiomático.

Con ello se logrará que el estudiante vea cómo evoluciona una teoría desde lo más intuitivo hasta lo más sistemático y pueda ver los beneficios de la sistematización de manera que la observe como un ideal regulativo de su práctica científica.

2. También se recomienda al lector interesado en el desarrollo axiomático de la Termodinámica consultar a Landsberg (36) que geometrizó la tercera ley de la Termodinámica y ver la fusión que M.W.Zemansky propone sobre el principio de Carathéodory y el enfoque convencional de Kelvin-Planck y Clausius (37).

3. Además se recomienda incluir en la readecuación del pensum de estudios de la carrera de Químico, la inclusión de cursos de matemáticas que se extiendan, como mínimo al área de Álgebra lineal y Cálculo vectorial. Tales instrumentos matemáticos darán al estudiante una serie de poderosas herramientas que podrá utilizar en sus prácticas investigativas.

13. REFERENCIAS

1. Levine, I.R. *Fisicoquímica*. 3.ed. Trad. A.G. Ureña. México: McGraw-Hill. 1988. (XV+1092 pp), (89-112).
2. Castellan, G.W. *Physical Chemistry*. 4. ed. USA: Addison-Wesley. 1987 (XXVII + 943 pp)
3. Atkins, P.W. *Fisicoquímica*. Trad. J.L. Gázquez. México: Fondo Educativo Interamericano. (XX+969) pp).
4. Chang, R. *Fisicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos*. Trad. G.Garduño. México: CECSA. 1987 (792).
5. Callen, H.B. *Thermodynamics. An introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics an irreversible thermodynamics*. Singapur: Toppan Company. 1960 (XV+385 pp), (22-29).
6. Margenau, H y Murphy, G.H. *The Mathematics of Physics and Chemistry*. -2. ed. USA: Van Nostrand. 1965. (XIV+604 pp), (24-87).
7. Landsberg, P.T. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. New York: Dover. 1990. (XII + 461 pp). (26-76).
8. Bunge, M. *Filosofía de la Física*. 2. ed. Barcelona: Ariel. 1982. (301 pp). (11-170).
9. Bunge, M. *Racionalidad y Realismo*. Madrid: Alianza. 1985 (191 pp). (77-79).
10. Bunge, M. *op. cit.* 8
11. Garrido, J. *Formulaciones del segundo principio de la termodinámica*. Revista Crítica: Instituto de Investigaciones Filosóficas. UNAM. México. 1987.
12. Huang, K. *Statistical Thermodynamics*. 2. ed. Singapur: Wiley. 1987. (XIV + 493 pp). (3-30).

13. Callen, H.B. *op. cit.*
14. Thomsen, J.S. *Operational Formulation of the Second Law of Thermodynamics*. Am. J. Phys. 1961.
15. Redlich, D. *Fundamental Thermodynamics since Caratheodory*. Rev. Mod. Phys. 40, 3, 556-563.
16. Bartle, R.G. *Introduccion al Analisis Matematico*. Trad. M.Gutierrez. Mexico: Limusa. 1982. (519 pp). (64-65).
17. Bunge, M. *Controversias en Fisica*. Barcelona: Tecnos. 1983 (252 pp). (158-161).
18. Bunge, M *op. cit.* 9.
19. Elsgoltz, L. *Ecuaciones diferenciales y Calculo Variacional*. Trad. Ed. MIR. Moscu: Mir. 1977 (432 pp). (250-265).
20. Margenau, H. Murphy, G. *The Mathematics of Physics and Chemistry*. 2. Ed. USA: Van Nostrand. 1965. (XIV + 604 pp). (24-31), (82-87).
21. Landsberg, P.T. *op. cit.*
22. Landsberg, P.T. *Foundations of Thermodynamics*. Rev. Mod. Phys. 28, 363. 1956.
23. Thomsen, J.S. *op. cit.*
24. Bunge, M. *op. cit.* 8.
25. Bunge, M. *op. cit.* 9.
26. Margenau, H. Murphy, G. *op. cit.*
27. Bunge, M. *Teoria y Realidad*. 3. Ed. Barcelona: Ariel. 1985. (301 pp).
28. Bunge, M. *op. cit.* 8.
29. Bunge, M. *op. cit.* 25.
30. Popper, K. *La Logica de la Investigacion Cientifica*. Trad. D.Sanchez. Mexico: REI. 1991. (451 pp). (420-422).

31. *Ibid.*, p 418.
32. Magee, B. *Popper*. Trad. L.Pujadas. Mexico: Colofon. 1994.
(169 pp)
33. Marsden, J. Tromba, A. *Calculo Vectorial*. 3. Ed. USA:
Addison-Wesley Iberoamericana. 1991. (XIV + 665 pp). (463-521).
34. Anton, H. *Introduccion al Algebra Lineal*. 3. Ed. Mexico:
Limusa. 1989. (422 pp). (142-144), (157-160).
35. Boas, M. *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. 2.Ed.
Singapur: Wiley. 1983. (XX + 793 pp). (217-285).
36. Hsu, H. *Analisis Vectorial*. Trad. F.Castillo. Colombia:Fondo
Educativo Interamericano. 1973. (283 pp). (19-112).
37. Landsberg, P.T. *The Born Centenary: Remarks about Classical
Thermodynamics*. Am. J. Phys. 51, 842. 1983.
38. Zemansky, M. *Kelvin and Caratheodory- A Reconciliation*. Am. J.
Phys. 34, 914. 1966.

14. ANEXOS

En el presente anexo se presentan algunos de los conceptos fundamentales del álgebra vectorial y cálculo vectorial los cuales son necesarios para comprender el desarrollo matemático y conceptual de la teoría axiomática de la segunda ley de la termodinámica presentada por Caratheódory. Se presentan las definiciones y teoremas (sin demostración) más importantes y en ningún momento se pretende que la presentación de los temas sea completa o exhaustiva. Para ampliar y profundizar en estos temas se recomiendan las siguientes referencias (33,34,35,36).

14.1 ESPACIO EUCLIDIANO n-DIMENSIONAL

Definición.

Si n es un entero positivo, entonces una n -ada ordenada es una sucesión de n números reales (A_1, A_2, \dots, A_n) . El conjunto de todas las n -adas ordenadas se conoce como espacio n dimensional y se denota por \mathbb{R}^n . Una n -ada ordenada es llamada vector n -dimensional. Por convención, los vectores se escribirán con negritas.

Cuando $n=2$ o 3 , es común usar los términos "pareja ordenada" y "terna ordenada". Cuando $n=1$, cada n -ada ordenada consta de un número real y \mathbb{R}^1 se puede concebir como el conjunto de los números reales. Para este conjunto es común escribir \mathbb{R} en lugar de \mathbb{R}^1 y los elementos que pertenecen a \mathbb{R} , i.e., $k \in \mathbb{R}$ se llaman escalares. En el espacio tridimensional, i.e., $n=3$, el símbolo (A_1, A_2, A_3) tiene dos interpretaciones. Puede interpretarse como un punto en el espacio tridimensional en cuyo caso A_1, A_2, A_3 son las coordenadas o se puede interpretar como un vector, en cuyo caso A_1, A_2, A_3 son las componentes de dicho vector (Fig 14.1). Por lo tanto, una n -ada se puede concebir como un "punto generalizado" o como un "vector generalizado". Desde el punto de vista matemático, la distinción no tiene importancia y dichas interpretaciones son equivalentes.

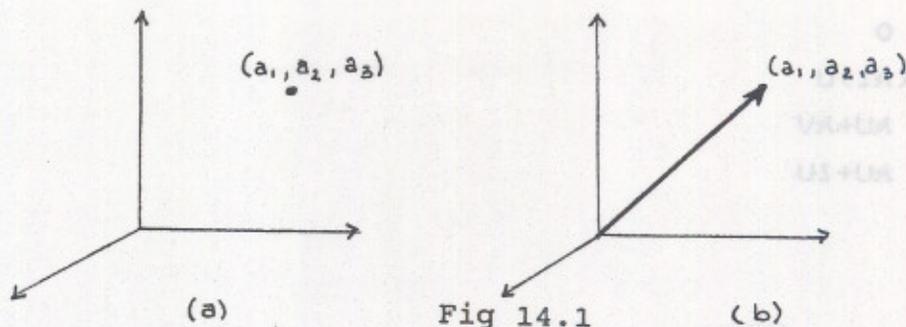


Fig 14.1

Definiciones.

Se dice que dos vectores $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ y $V = (V_1, V_2, \dots, V_n)$ en \mathbb{R}^n son iguales si:

$$U_1 = V_1, U_2 = V_2, \dots, U_n = V_n.$$

La suma $U + V$ se define por:

$$U + V = (U_1 + V_1, U_2 + V_2, \dots, U_n + V_n)$$

y si k es cualquier escalar, i.e. $k \in \mathbb{R}$, el múltiplo escalar se define por:

$$kU = (kU_1, kU_2, \dots, kU_n).$$

Se define el vector cero en \mathbb{R}^n como el vector

$$0 = (0, 0, \dots, 0).$$

Si $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ es un vector cualquiera en \mathbb{R}^n , entonces, el negativo (o inverso aditivo) de U se denota por $-U$ y se define por

$$-U = (-U_1, -U_2, \dots, -U_n).$$

Se define la sustracción de vectores en \mathbb{R}^n por $V - U = V + (-U)$ o, en términos de las componentes,

$$\begin{aligned} V - U &= V + (-U) = (V_1, V_2, \dots, V_n) + (-U_1, -U_2, \dots, -U_n) \\ &= (V_1 - U_1, V_2 - U_2, \dots, V_n - U_n). \end{aligned}$$

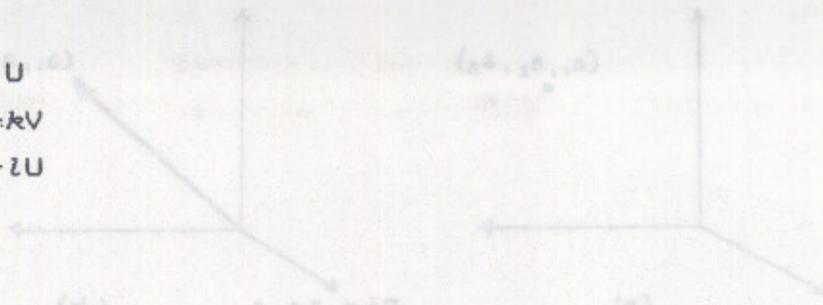
En el teorema que sigue se listan las propiedades aritméticas más importantes de la adición y la multiplicación escalar de vectores en \mathbb{R}^n .

Teorema.

Si $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$, $V = (V_1, V_2, \dots, V_n)$ y $W = (W_1, W_2, \dots, W_n)$ son vectores en \mathbb{R}^n y k, l son escalares, entonces:

- a) $U + V = V + U$
- b) $U + (V + W) = (U + V) + W$
- c) $U + 0 = 0 + U = U$

- d) $U + (-U) = 0$
- e) $k(lU) = (kl)U$
- f) $k(U+V) = kU+kV$
- g) $(k+l)U = kU+lU$
- h) $1U = U$



Definición.

Si $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ y $V = (V_1, V_2, \dots, V_n)$ son vectores cualesquiera en \mathbb{R}^n , entonces el producto interno o producto punto $U \cdot V$ se define por

$$U \cdot V = U_1V_1 + U_2V_2 + \dots + U_nV_n.$$

Si U y V son vectores ortogonales, i.e. perpendiculares, el producto interno entre U y V es cero,

$$U \cdot V = 0, \text{ si } U \text{ y } V \text{ son ortogonales.}$$

Teorema.

Si U, V y W son vectores en \mathbb{R}^n y k es un escalar cualquiera, entonces

- a) $U \cdot V = V \cdot U$
- b) $(U+V) \cdot W = U \cdot W + V \cdot W$
- c) $(kU) \cdot V = k(U \cdot V)$
- d) $V \cdot V \geq 0$. Además, $V \cdot V = 0$ si y solo si $V = 0$.

Definición.

La norma euclidiana (o longitud euclidiana) de un vector $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ en \mathbb{R}^n se define como

$$\|U\| = (U \cdot U)^{1/2} = (U_1^2 + U_2^2 + \dots + U_n^2)^{1/2}$$

De modo análogo, la distancia euclidiana entre los puntos $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ y $V = (V_1, V_2, \dots, V_n)$ en \mathbb{R}^n se define por

$$d(U, V) = \|U - V\| = ((U_1 - V_1)^2 + (U_2 - V_2)^2 + \dots + (U_n - V_n)^2)^{1/2}$$

El producto interior entre dos vectores U y V puede escribirse entonces como

$$U \cdot V = \|U\| \|V\| \cos \theta$$

donde θ es el ángulo que forman los vectores U y V .

Definición.

Si $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ y $V = (V_1, V_2, \dots, V_n)$ son vectores en \mathbb{R}^3 entonces el producto vectorial (o producto cruz) $U \times V$ es el vector definido por

$$U \times V = (U_2V_3 - U_3V_2, U_3V_1 - U_1V_3, U_1V_2 - U_2V_1)$$

o con notación de determinantes,

$$U \times V = \begin{vmatrix} U_2 & U_3 \\ V_2 & V_3 \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} U_3 & U_1 \\ V_3 & V_1 \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} U_1 & U_2 \\ V_1 & V_2 \end{vmatrix} \mathbf{k}$$

Teorema.

Si U y V son vectores en el espacio tridimensional, entonces,

a) $U \cdot (U \times V) = 0$ (U x V es ortogonal a U)

b) $V \cdot (U \times V) = 0$ (U x V es ortogonal a V)

c) $\|U \times V\|^2 = \|U\|^2 \|V\|^2 - (U \cdot V)^2$

d) $\|U \times V\| = \|U\| \|V\| \sin \theta$

donde θ es el ángulo que forman los vectores U y V .

Teorema.

Si U, V y W son vectores cualesquiera en el espacio tridimensional y k es un escalar cualquiera, entonces,

a) $U \times V = -(V \times U)$

b) $U \times (V+W) = (U \times V) + (U \times W)$

c) $(U+V) \times W = (U \times W) + (V \times W)$

d) $k(U \times V) = (kU) \times V = U \times (kV)$

e) $U \times 0 = 0 \times U = 0$

f) $U \times U = 0$

Considérense los siguientes vectores

$$i = (1, 0, 0) \quad j = (0, 1, 0) \quad k = (0, 0, 1)$$

Cada uno de estos vectores tiene longitud o norma 1 y están a lo largo de los ejes de coordenadas (Fig A.2); éstos se conocen como vectores unitarios estándar del espacio tridimensional.

Todo vector $U = (U_1, U_2, U_3)$ en el espacio tridimensional se puede expresar en términos de i, j y k , ya que se puede escribir

$$\begin{aligned} U = (U_1, U_2, U_3) &= U_1(1, 0, 0) + U_2(0, 1, 0) + U_3(0, 0, 1) \\ &= U_1i + U_2j + U_3k. \end{aligned}$$

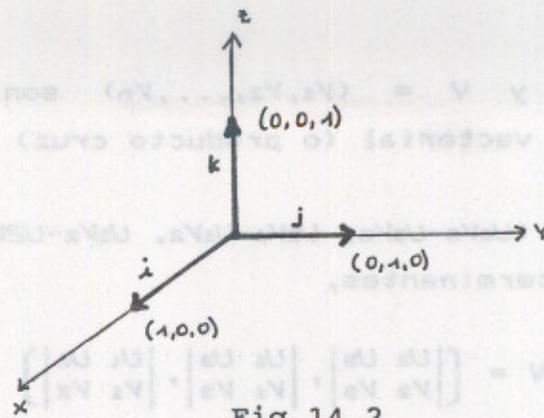


Fig 14.2

Si se calcula el producto cruz $i \times j$ se obtiene

$$i \times j = \left(\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, -\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \right) = (0, 0, 1) = k$$

Como se puede observar, el producto cruz de dos vectores produce un tercer vector que es ortogonal al plano definido por los vectores que se están operando.

Es fácil obtener los siguientes resultados,

$$\begin{aligned} i \times i &= j \times j = k \times k = 0 \\ i \times j &= k, \quad j \times k = i, \quad k \times i = j \\ j \times i &= -k, \quad k \times j = -i, \quad i \times k = -j \end{aligned}$$

De igual manera el producto cruz de los vectores U y V se puede escribir como

$$UXV = \begin{vmatrix} i & j & k \\ U_1 & U_2 & U_3 \\ V_1 & V_2 & V_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} U_2 & U_3 \\ V_2 & V_3 \end{vmatrix} i - \begin{vmatrix} U_1 & U_3 \\ V_1 & V_3 \end{vmatrix} j + \begin{vmatrix} U_1 & U_2 \\ V_1 & V_2 \end{vmatrix} k$$

14.2 RECTAS Y PLANOS EN EL ESPACIO TRIDIMENSIONAL.

En geometría analítica del plano, se puede especificar una recta al dar su pendiente y uno de sus puntos. Análogamente, es posible determinar un plano en el espacio tridimensional al dar su inclinación y especificar uno de sus puntos. Un método conveniente

para describir la inclinación es especificar un vector (llamado normal) que sea perpendicular al plano.

Se desea la ecuación del plano que pasa por el punto $P_0(X_0, Y_0, Z_0)$ y que tiene como normal al vector $n=(a, b, c)$. Es evidente, en la figura 14.3, que el plano consta precisamente de aquellos puntos $P(X, Y, Z)$ para los cuales el vector P_0P es ortogonal a n , es decir, para los que

$$n \cdot P_0P = 0$$

dado que $P_0P=(X-X_0, Y-Y_0, Z-Z_0)$, la ecuación anterior puede ser escrita como

$$a(X-X_0) + b(Y-Y_0) + c(Z-Z_0) = 0$$

A esta expresión se le da el nombre de forma punto-normal de la ecuación del plano.

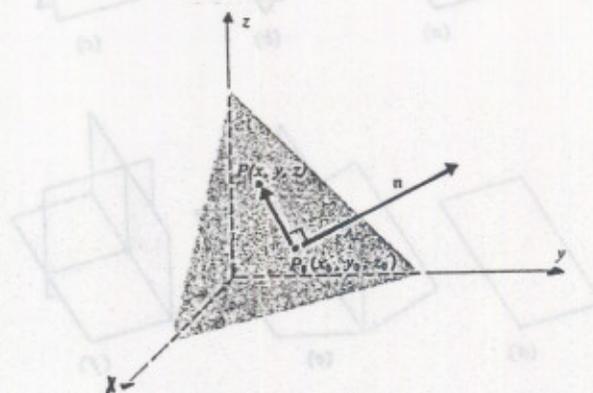


Fig. 14.3

Teorema.

Si a, b, c y d son constantes, y a, b y c no son todas cero, entonces la grafica de la ecuación $ax + by + cz + d = 0$ es un plano que tiene al vector $n = (a, b, c)$ como normal.

La ecuación anterior es una ecuación lineal en x, y y z ; esta ecuación se conoce como forma general de la ecuación de un plano. Del mismo modo como las soluciones a un sistema de ecuaciones lineales

$$ax + by = k_1$$

$$cx + dy = k_2$$

corresponden a puntos de intersección de las rectas $ax + by = k_1$ y $cx + dy = k_2$ en el plano xy , las soluciones de un sistema

$$ax + by + cz = k_1$$

$$dx + ey + fz = k_2$$

$$gx + hy + iz = k_3$$

corresponden a puntos de intersección de los planos $ax + by + cz = k_1$, $dx + ey + fz = k_2$ y $gx + hy + iz = k_3$.

En la figura A.4 se ilustran algunas de las posibilidades geométricas cuando el sistema de ecuaciones anterior tiene cero, una o una infinidad de soluciones

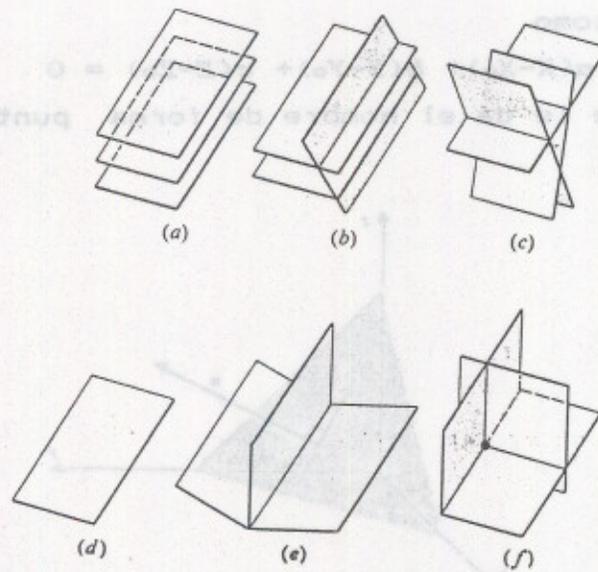


Fig. 14.4

- | | |
|--|--|
| a) Ninguna solución (tres planos paralelos). | b) Ninguna solución (dos planos paralelos). |
| c) Ninguna solución (tres planos sin intersección común). | d) Una infinidad de soluciones (tres planos coincidentes). |
| e) Una infinidad de soluciones (tres planos que se intersecan en una recta). | f) Una solución (tres planos que se intersecan en un punto). |

14.3 CALCULO VECTORIAL

Si t es una variable escalar, entonces una función escalar f asigna a cada t en algún intervalo un único escalar $f(t)$ llamado el valor de f en t . En general, la variable representa o tiempo o un conjunto de coordenadas.

Una función vectorial F de una sola variable escalar t asigna

a cada t en algún intervalo un vector único $F(t)$ llamado el valor de F en t . En un sistema coordenado rectangular que sea independiente de una variable escalar t

$$F(t) = F_1(t)i + F_2(t)j + F_3(t)k$$

donde $F_1(t)$, $F_2(t)$, $F_3(t)$ son funciones escalares de t y se llaman las componentes de $F(t)$.

Límites y continuidad de vectores.

Sea $F(t)$ una función vectorial definida para todos los valores de t en alguna vecindad de un punto t_0 , excepto posiblemente para el valor t_0 . Entonces a es el vector límite de $F(t)$ cuando t se acerca a t_0 y se expresa como

$$\lim_{t \rightarrow t_0} F(t) = a$$

si y sólo si, para cada número real $\epsilon > 0$, existe un número $\delta > 0$ tal que

$$|F(t) - a| < \epsilon \text{ siempre que } 0 < |t - t_0| < \delta$$

Esta definición se vuelve la de límite de una función escalar si se reemplaza $F(t)$ por una función escalar y a por un escalar.

Una función vectorial $F(t)$ se llama continua en $t = t_0$ si está definida en alguna vecindad de t_0 y

$$\lim_{t \rightarrow t_0} F(t) = F(t_0)$$

Así, $F(t)$ es continua en $t = t_0$ si y solo si, para $\epsilon > 0$, existe un $\delta > 0$ tal que

$$|F(t) - F(t_0)| < \epsilon \text{ siempre que } 0 < |t - t_0| < \delta.$$

Una función vectorial $F(t)$ se llama continua si lo es en todos sus puntos.

Diferenciación de vectores.

La derivada $F'(t)$ de una función vectorial $F(t)$ se define por

$$F'(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t}$$

El vector $F(t)$ se dice también diferenciable y la derivada $F'(t)$

es también una función vectorial. Así, si $F(t) = F_1(t)i + F_2(t)j + F_3(t)k$, entonces $F'(t)$ existe si y sólo si las derivadas

$$F_i'(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{F_i(t+\Delta t) - F_i(t)}{\Delta t}$$

de $F_i(t)$, ($i=1,2,3$) existen y $F'(t) = F_1'(t)i + F_2'(t)j + F_3'(t)k$.

Las derivadas de orden superior de una función vectorial se definen de manera similar a la de una función escalar de una sola variable. Así

$$F''(t) = \frac{d^2 F(t)}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dF(t)}{dt} \right)$$

Las reglas para la diferenciación de funciones vectoriales son similares a las correspondientes para funciones escalares con una excepción. Para diferenciar el producto vectorial o producto cruz de funciones vectoriales, debe conservarse el orden de los factores, porque el producto vectorial no es una operación conmutativa.

Si $A(t)$, $B(t)$ y $C(t)$ son funciones diferenciables y $\phi(t)$ es una función escalar diferenciable, entonces

$$a) \quad \frac{d}{dt} [A(t) + B(t)] = A'(t) + B'(t)$$

$$b) \quad \frac{d}{dt} [\phi(t)A(t)] = \phi(t)A'(t) + \phi'(t)A(t)$$

$$c) \quad \frac{d}{dt} [A(t) \cdot B(t)] = A(t) \cdot B'(t) + A'(t) \cdot B(t)$$

$$d) \quad \frac{d}{dt} [A(t) \times B(t)] = A(t) \times B'(t) + A'(t) \times B(t)$$

$$e) \quad \frac{d}{dt} [A(t) \cdot B(t) \times C(t)] = A'(t) \cdot B(t) \times C(t) + A(t) \cdot B'(t) \times C(t) + A(t) \cdot B(t) \times C'(t)$$

$$f) \quad \frac{d}{dt} \left\{ A(t) \times [B(t) \times C(t)] \right\} = A'(t) \times [B(t) \times C(t)] + A(t) \times [B'(t) \times C(t)] + A(t) \times [B(t) \times C'(t)]$$

g) *Regla de la cadena: Si $t=g(s)$ es diferenciable, entonces*

$$\frac{dA(t)}{ds} = \frac{dA[g(s)]}{ds} = \frac{dA(t)}{dt} \frac{dg(s)}{ds}$$

Casos especiales: Si $\phi(t) = k$, una constante escalar, entonces

$$\frac{d}{dt}[kA(t)] = kA'(t)$$

Si $A(t) = a$ es un vector constante, entonces

$$\frac{d}{dt}[\phi(t)a] = \phi'(t)a$$

Derivadas parciales de funciones vectoriales de más de una variable.

Una función vectorial F de dos variables u y v asigna a cada punto (u, v) de alguna región un vector único $F(u, v)$ llamado el valor de F en (u, v) . De modo similar, $F(u, v, w)$ es una función vectorial de las tres variables u, v, w .

En un sistema coordenado rectangular que sea independiente de tres variables escalares u, v, w .

$$F(u, v, w) = F_1(u, v, w)i + F_2(u, v, w)j + F_3(u, v, w)k$$

donde F_1, F_2, F_3 son las funciones escalares de u, v, w y se llaman las componentes de $F(u, v, w)$.

La derivada parcial F_u de F con respecto a u se define por

$$F_u = \frac{\partial F}{\partial u} = \lim_{\Delta u \rightarrow 0} \frac{F(u + \Delta u, v, w) - F(u, v, w)}{\Delta u}$$

Siempre que exista este límite. De modo similar, definimos las derivadas parciales de F con respecto a v y w

$$F_v = \frac{\partial F}{\partial v} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{F(u, v + \Delta v, w) - F(u, v, w)}{\Delta v}$$

$$F_w = \frac{\partial F}{\partial w} = \lim_{\Delta w \rightarrow 0} \frac{F(u, v, w + \Delta w) - F(u, v, w)}{\Delta w}$$

siempre que estos límites existan.

Las derivadas parciales de orden superior se pueden definir también de esta manera

$$F_{uu} = \frac{\partial^2 F}{\partial u^2} = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)$$

$$F_{uv} = \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial u} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)$$

$$F_{vu} = \frac{\partial^2 F}{\partial u \partial v} = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)$$

Como se vio anteriormente si A y B son funciones vectoriales de u, v, w, y ϕ es una función escalar diferenciable de u, v, w, entonces

$$a) \frac{\partial}{\partial u}(A+B) = Au+Bu$$

$$b) \frac{\partial}{\partial u}(\phi A) = \phi Au + \phi_u A$$

$$c) \frac{\partial}{\partial u}(A \cdot B) = A \cdot Bu + Au \cdot B$$

$$d) \frac{\partial}{\partial u}(A \times B) = A \times Bu + Au \times B$$

Curvas en el espacio.

Sea $F(t)$ una función vectorial de una variable escalar t, i.e.

$$F(t) = F_1(t)i + F_2(t)j + F_3(t)k$$

donde $F_1(t)$, $F_2(t)$, $F_3(t)$ son funciones escalares de t. Entonces para cada valor de t, existe un vector posición

$$r = xi + yj + zk$$

cuyo punto inicial está en el origen de un sistema coordenado dado y cuyo punto final especifica un punto P del espacio. Cuando t varía, se dice que P se mueve en una trayectoria curva. Así por la definición de igualdad de vectores,

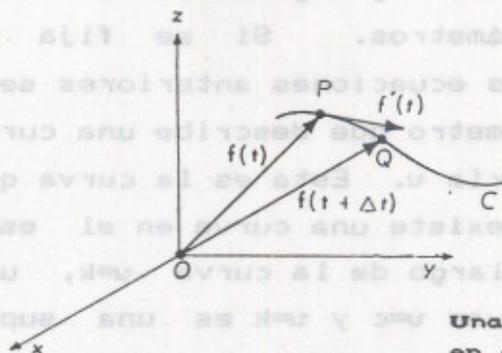
$$x = F_1(t), \quad y = F_2(t), \quad z = F_3(t)$$

Las ecuaciones anteriores se llaman ecuaciones paramétricas de la curva C en el espacio, que es una función de $F(t)$ con t como parámetro.

Como se muestra en la figura 14.5, sea P un punto de una curva C para el cual $F = F(t)$ y Q el punto que corresponde a $F(t + \Delta t)$.

Entonces,

$$F'(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{PQ}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{F(t+\Delta t) - F(t)}{\Delta t}$$



Una tangente a una curva en el espacio.

Fig. 14.5

es un vector que es tangente a la curva espacial C en P ; este se llama el vector tangente a C en P .

Un punto t_i en una curva C en el espacio se llama punto singular de C si $F'(t_i) = 0$, de otro modo, se llama punto no singular.

La dirección de la curva C en el espacio en un punto no singular P , es la del vector tangente a C en P .

Una función vectorial suave es una función vectorial que tiene una derivada continua y no tiene puntos singulares

En lugar de las funciones vectoriales $F(t)$ o $G(s)$ para representar una curva C en el espacio, frecuentemente se usan otras funciones, por ejemplo $r(t)$ o $r(s)$. Así que

$$\begin{aligned} F(t) = r(t) &= x(t)i + y(t)j + z(t)k & b \geq t \geq a \\ G(s) = r(s) &= x(s)i + y(s)j + z(s)k & l \geq t \geq 0 \end{aligned}$$

Aunque se usen las mismas formas funcionales $r(t)$ y $r(s)$, debe observarse que $r(s)$ no se obtiene de $r(t)$ por simple intercambio del parámetro t por s ; $r(s)$ se obtiene de $r(t)$ cambiando el parámetro t a $q(s)$.

Superficies.

Hemos visto que las curvas del espacio se describen mediante ecuaciones vectoriales del tipo

$$r(t) = x(t)i + y(t)j + z(t)k$$

en donde interviene un solo parámetro t . La representación

paramétrica de curvas en el espacio es

$$x = x(t), \quad y = y(t), \quad z = z(t)$$

Las superficies se describen, en general, por medio de ecuaciones paramétricas del tipo

$$x = x(u,v), \quad y = y(u,v), \quad z = z(u,v)$$

donde u y v son parámetros. Si se fija v , i.e., $v=c$, una constante, entonces las ecuaciones anteriores se vuelven expresión paramétrica de un parámetro que describe una curva en el espacio a lo largo de la cual varía u . Esta es la curva que se designa con $v=c$. Así para cada v existe una curva en el espacio. De modo similar, v varía a lo largo de la curva $u=k$, una constante; el lugar de todas las curvas $v=c$ y $u=k$ es una superficie S . Los parámetros u y v se llaman coordenadas curvilíneas del punto s sobre la superficie, y las curvas u y v se llaman curvas paramétricas, Figura 14.6.

Si el punto terminal del vector de posición r genera la superficie S , entonces la ecuación precedente puede expresarse como

$$r(u,v) = x(u,v)i + y(u,v)j + z(u,v)k$$

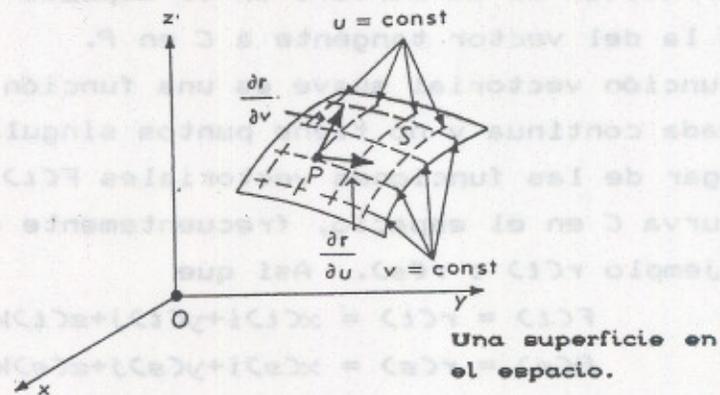


Fig. 14.6

Se puede mostrar que el vector unitario n definido como

$$n = \frac{r_u \times r_v}{\|r_u \times r_v\|}$$

donde $r_u = \partial r / \partial u$, $r_v = \partial r / \partial v$, es normal a la superficie S representada por $r(u,v)$ si $r_u \times r_v \neq 0$

Un punto (u,v) sobre una superficie S se llama punto singular si $r_u \times r_v = 0$; de otro modo, se llama punto no singular. Si r_u y r_v son

continuas, entonces los planos tangentes existen solamente en los puntos no singulares. Geométricamente la condición para que $r_u \times r_v \neq 0$ es que las curvas $u=k$ y $v=c$, donde k y c son constantes, no sean singulares ni mutuamente tangentes en su punto de intersección.

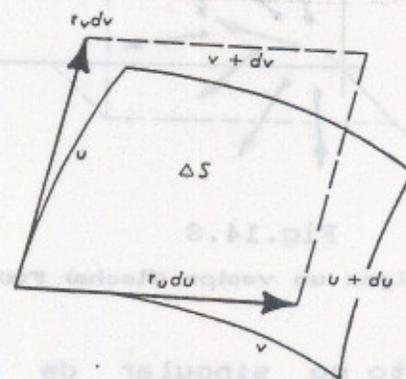
El elemento diferencial de área de una superficie es un vector dado por

$$dS = \frac{\partial r}{\partial u} du \times \frac{\partial r}{\partial v} dv = r_u r_v du dv$$

Por la definición de vector unitario normal se puede ver que dS es un vector normal a la superficie representada por $r(u,v)$ en el punto P ; su magnitud

$$dS = \|dS\| = \|r_u r_v\| du dv$$

es aproximadamente igual al área de la superficie S limitada por cuatro curvas situadas sobre S , Figura 14.7.



Un elemento diferencial de área de superficie.

Fig.14.7

Por la definición de vector normal a una superficie y la ecuación anterior, el elemento diferencial de una superficie puede expresarse como

$$dS = n dS.$$

El área de la superficie S se puede obtener entonces integrando la ecuación anterior sobre S

$$S = \iint dS = \iint n \cdot dS$$

donde n es un vector unitario normal de S en cualquier punto P .

Derivada direccional y gradiente.

Un campo escalar $\phi(x,y,z)$ es la totalidad de los escalares $\phi(x,y,z)$ asignados a cada punto (x,y,z) de una región U del espacio.

Un Campo vectorial $F(x,y,z)$ es la totalidad de los vectores $F(x,y,z)$ asignados a cada punto (x,y,z) de una región U del espacio, i.e., un campo vectorial \mathbb{R}^n es una función $F: U \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ que asigna a cada punto x en su dominio U un vector $F(x)$.

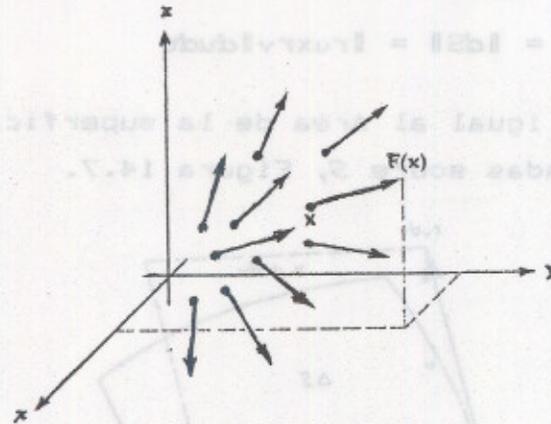


Fig.14.8

Un campo vectorial F asigna un vector (flecha) $F(x)$ a cada punto x de su dominio.

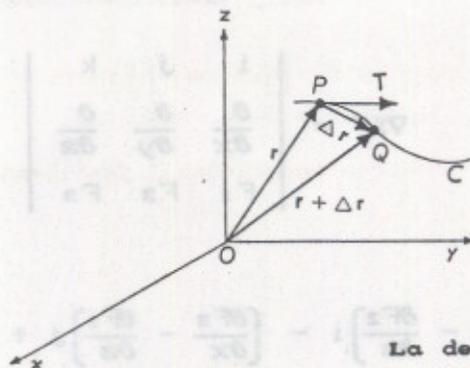
Sea $P(x,y,z)$ un punto no singular de una curva C en el espacio y $Q(x+\Delta x, y+\Delta y, z+\Delta z)$, otro punto de C . Entonces los vectores de posición r y $r+\Delta r$ de P y Q son (Figura 14.9)

$$r = xi+yj+zk$$

$$r+\Delta r = (x+\Delta x)i+(y+\Delta y)j+(z+\Delta z)k$$

Sea $\phi(x,y,z)$ una función escalar continua y diferenciable en una región U que contiene el arco de C desde P hasta Q . Entonces la derivada direccional de $\phi(x,y,z)$ en P en la dirección del vector unitario T tangente a C en P se define como

$$\frac{\partial \phi}{\partial s} = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\phi((x+\Delta x, y+\Delta y, z+\Delta z)) - \phi(x,y,z)}{\Delta s}$$



La derivada direccional.

Fig.14.9

donde Δs es la longitud de arco de C desde P hasta Q

Si $\phi: U \subset \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ es una función diferenciable, el gradiente de ϕ en (x, y, z) es el vector en el espacio \mathbb{R}^3 dado por:

$$\text{grad } \phi = \nabla \phi(x, y, z) = \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{k}$$

El símbolo ∇ (llamado nabla) representa un operador diferencial vectorial, i.e., nabla puede considerarse tanto como un operador diferencial como una especie de vector. El operador nabla puede ser representado como:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

Donde se ve claramente que ∇ representa un operador diferencial (la derivada parcial con respecto a cada coordenada). Puede considerarse a ∇ como un vector simbólico. Así, si ϕ es un campo escalar, entonces $\phi \nabla$ es un operador, mientras que $\nabla \phi$ da la importante función vectorial llamada gradiente. De modo similar, si F es una función vectorial diferenciable, entonces $F \nabla$ y $F \times \nabla$ son operadores, mientras que ∇F y $\nabla \times F$ dan importantes funciones escalar y vectorial respectivamente (ver más adelante).

Rotacional y divergencia.

La operación rotacional asocia a cada campo vectorial F en \mathbb{R}^3 un campo vectorial en \mathbb{R}^3 $\nabla \times F$, i.e. $\nabla \times: U \subset \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$, definido como el determinante:

$$\nabla \times F = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_1 & F_2 & F_3 \end{vmatrix}$$

$$\nabla \times F = \left(\frac{\partial F_3}{\partial y} - \frac{\partial F_2}{\partial z} \right) i - \left(\frac{\partial F_3}{\partial x} - \frac{\partial F_1}{\partial z} \right) j + \left(\frac{\partial F_2}{\partial x} - \frac{\partial F_1}{\partial y} \right) k$$

La divergencia de un campo vectorial F es el producto punto entre el operador nabla y el campo vectorial F , i. e., $\nabla \cdot F: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$.

$$\text{div } F = \nabla \cdot F = \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{\partial F_3}{\partial z}$$

Podemos comprender el significado de la divergencia con el siguiente ejemplo. Si imaginamos F como el campo de velocidades de un fluido (un gas, por ejemplo), entonces $\nabla \cdot F$ representa la tasa de expansión por unidad de volumen del fluido (gas), así, si $F(x, y, z) = xi + yj + zk$

$$\nabla \cdot F = \frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} = 1 + 1 + 1 = 3$$

Esto significa que el fluido (gas) se está expandiendo a la tasa de 3 unidades cúbicas por unidad de volumen por unidad de tiempo. Esto es razonable porque F es un vector radial hacia afuera, y conforme el fluido se mueve hacia afuera a lo largo de las líneas de flujo, se expande. Si $\nabla \cdot F < 0$ esto significa que el gas se está comprimiendo.

Teoremas. Es fácil demostrar los siguientes teoremas,

- a) $\nabla \times (\nabla \phi) = 0$
- b) $\nabla \cdot (\nabla \times F) = 0$

Una trayectoria en \mathbb{R}^n es una función $\sigma: I = [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^n$. Si σ es diferenciable decimos que σ es de clase C^1 (continuamente diferenciable). Los puntos $\sigma(a)$ y $\sigma(b)$ se llaman extremos de la trayectoria. La imagen de σ se llama curva de σ . Figura 14.10.

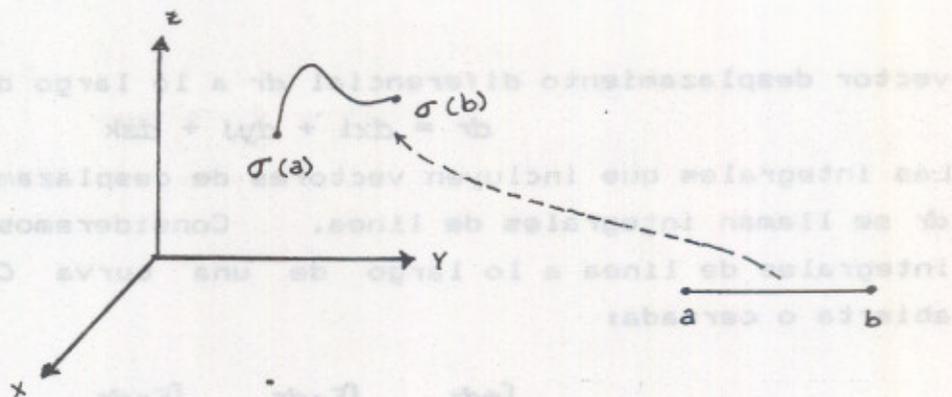


Fig. 14.10

Si F es un campo vectorial, una curva integral para F es una trayectoria $\sigma(t)$ tal que:

$$\sigma'(t) = F(\sigma(t)).$$

Esto es, F produce el campo de velocidades de la trayectoria $\sigma(t)$. El problema de hallar una curva integral que pase por x_0 en el tiempo $t=0$ implica resolver la ecuación diferencial anterior con condición inicial x_0 , i.e.

$$\sigma'(t) = F(\sigma(t)) ; \sigma(0) = x_0$$

Usando coordenadas (x, y, z) la ecuación se puede escribir como tres ecuaciones simultáneas

$$x'(t) = F_1(x(t), y(t), z(t))$$

$$y'(t) = F_2(x(t), y(t), z(t))$$

$$z'(t) = F_3(x(t), y(t), z(t))$$

con condiciones iniciales $(x(0), y(0), z(0))$.

Como ejemplo podemos considerar a la curva integral como la trayectoria que sigue una partícula suspendida en un fluido, estas curvas integrales también son conocidas como líneas de flujo.

Integrales de línea.

Una curva C , para $b \geq t \geq a$, se representa por

$$r(t) = x(t)i + y(t)j + z(t)k$$

donde r es el vector de posición y t es cualquier parámetro. El

vector desplazamiento diferencial dr a lo largo de C es

$$dr = dx\mathbf{i} + dy\mathbf{j} + dz\mathbf{k}$$

Las integrales que incluyen vectores de desplazamiento diferencial dr se llaman integrales de línea. Consideremos las siguientes integrales de línea a lo largo de una curva C que puede ser abierta o cerrada:

$$\int_C \phi dr, \quad \int_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}, \quad \int_C F_x dr$$

Con un escalar ϕ , la integral de línea se reduce a

$$\int_C \phi dr = i \int_C \phi dx + j \int_C \phi dy + k \int_C \phi dz$$

Cuando la curva C del espacio forma una trayectoria cerrada, la integral anterior se escribe como

$$\oint_C \phi dr$$

En general, los valores de las integrales de línea dependen del camino de integración.

Si $\mathbf{F} = F_1(x,y,z)\mathbf{i} + F_2(x,y,z)\mathbf{j} + F_3(x,y,z)\mathbf{k}$, la integral

$$\int_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int_C (F_1 dx + F_2 dy + F_3 dz)$$

Si el integrando es la diferencial total de alguna función, se puede pensar que la integral es la misma para todas las trayectorias que unos los puntos. Esto no es cierto siempre y existen ciertas condiciones suficientes para que la integral de línea de un campo vectorial \mathbf{F} sea independiente de la trayectoria.

Integrales de superficie.

Una superficie S se representa por

$$\mathbf{r}(u,v) = x(u,v)\mathbf{i} + y(u,v)\mathbf{j} + z(u,v)\mathbf{k}$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición y u, v son parámetros. El elemento diferencial de área dS de la superficie es

$$dS = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v du dv = \mathbf{n} dS$$

donde \mathbf{n} es el vector unitario normal a la superficie en el punto

que corresponde a las coordenadas u y v , de modo que

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v}{\|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v\|}; \quad dS = \|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v\| du dv$$

Las integrales que incluyen el elemento diferencial de área dS se llaman integrales de superficie,

$$\iint_S \phi dS, \quad \iint_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}, \quad \iint_S \mathbf{F} \times d\mathbf{S}$$

La segunda integral de superficie de un campo vectorial \mathbf{F} se llama el flujo de \mathbf{F} a través de S .

Si S es una superficie cerrada, las integrales de superficie se expresan como

$$\iint_S \phi dS, \quad \iint_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}, \quad \iint_S \mathbf{F} \times d\mathbf{S}$$

Para superficies cerradas, es común suponer que la dirección positiva de la normal está dirigida hacia afuera de la superficie.

Teorema de Stokes

El teorema de Stokes establece que si S es una superficie limitada por una curva cerrada simple C y \mathbf{F} es una función vectorial que tiene primeras derivadas parciales continuas sobre S y C , entonces

$$\iint_S (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{S} = \oint_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

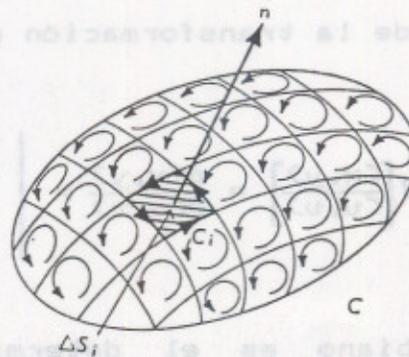


Fig. 14.11

Teorema de Stokes

Una interpretación física del teorema de Stokes es la siguiente. El rotacional de un campo vectorial F es la intensidad de circulación en un punto para F . El teorema de Stokes establece que la circulación total alrededor de una curva cerrada C es igual al flujo del rotacional F a través de una superficie S encerrada por C .

El teorema de Stokes para coordenadas rectangulares establece que si $F = P\mathbf{i} + Q\mathbf{j} + R\mathbf{k}$ entonces

$$\oint_C Pdx + Qdy + Rdz = \iint_S \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) dydz + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) dzdx + \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dxdy$$

Jacobiano.

Considérese la siguiente integral

$$A = \iint_R \phi(x, y) dx dy$$

Cambiando variables de (x, y) a (u, v) de acuerdo con la transformación $x = x(u, v)$ y $y = y(u, v)$. Se puede mostrar que el área A limitada por una curva cerrada regular C es

$$A = \iint_R \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} du dv = \iint_R J \left[\begin{matrix} x, y \\ u, v \end{matrix} \right] du dv$$

donde el jacobiano de la transformación es

$$J \left[\begin{matrix} x, y \\ u, v \end{matrix} \right] = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix}$$

esto es, el jacobiano es el determinante de la matriz de la transformación.

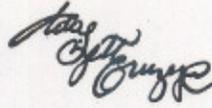
De igual manera, si se tienen tres variables (x,y,z) que se cambia a (u,v,w) , el jacobiano es

$$J \left[\begin{matrix} (x,y,z) \\ (u,v,w) \end{matrix} \right] = \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix}$$

De igual manera, si se tienen tres variables (x, y, z) que se cambia a (u, v, w), el Jacobiano es

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix} = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)}$$

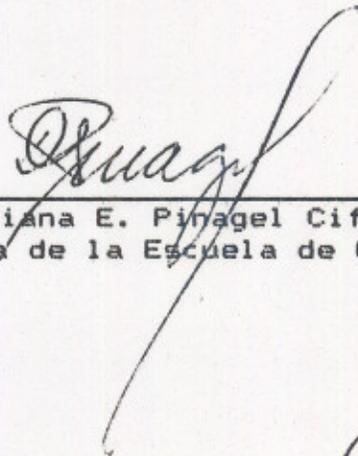
HOJA DE Vo.Bo.



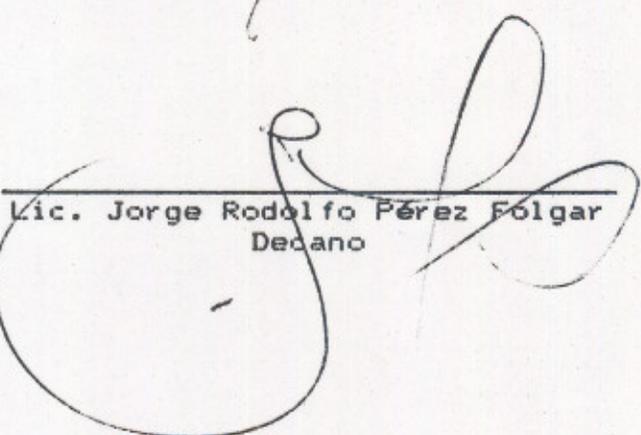
Ada Lizette Cruz González
Autor



Lic. Jorge Mario Rodríguez Martínez
Filósofo



Licda. Diana E. Pinagel Cifuentes
Directora de la Escuela de Química



Lic. Jorge Rodolfo Pérez Folgar
Decano

HOJA DE VO. BO.

Martinez

Los Lixette Cruz González
Autor

Lic. Jorge Mario Rodríguez Martínez
Fiscalista

Licda. Diana E. Pineda Cifuentes
Directora de la Escuela de Guías

Lic. Jorge Rodolfo Pérez Folgar
Fiscalista

IMPRESO EN LA IMPRESORA DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Bibliotecas Central