



MIGUEL KATZ

**¿QUÉ ES ESA COSA
LLAMADA ENTROPÍA?**



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

¿QUÉ ES ES A COSA LLAMADA ENTROPÍA?

MIGUEL KATZ

¿QUÉ ESA COSA LLAMADA ENTROPÍA?



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

BUENOS AIRES

2017

Katz, Miguel

¿Qué es esa cosa llamada entropía?

1a ed . – Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2017.

Sánchez de Bustamante 1749 C1425DUI

Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.

Tel-Fax (14 11) 4822 4886

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-46579-1-6

1. Ciencias Físicas. I. Título.

CDD 530

Libro de edición electrónica

Hecho en la República Argentina

Hecho el depósito de la Ley 11.723

Derechos reservados

Agradecimientos:
*A la Asociación Química Argentina en las personas de
su Presidente, Dra. Alicia Fernández Cirelli,
su Vicepresidente Dra. Noemí Valsöe de Reza y de
su Responsable de la División de Educación, Dra. Lydia Galagovsky*

A la memoria de mi hijo Pablo

PRÓLOGO

El Dr. Miguel Katz pone en nuestras manos un libro de Termodinámica que ahonda en el tema de la Entropía, un tema complejo.

Como el mismo autor nos explica, cada ciencia tiene un lenguaje propio, por eso su libro comienza explicando y definiendo términos termodinámicos. Es necesario conocer el sentido de las palabras para poder comprender las definiciones, elecciones y ecuaciones que se han ido desarrollando y aceptando durante un tiempo prolongado, algo más de un siglo y medio.

El Profesor Katz, quien posee una extensa carrera en Educación en Química e Historia, nos ha presentado otras obras de enorme interés y ésta, también lo es. Su insistencia en informarnos sobre los hechos históricos que rodean los temas que encara, más la minuciosa cobertura basada en citas de hace años y de variadas fuentes, nos recrea una época que solemos dejar algo olvidada cuando tratamos estos temas en las aulas.

Necesitamos científicos, ingenieros y tecnólogos mejor formados. En este siglo XXI la forma en que debemos enseñar está bajo una intensa discusión, y tomar en cuenta esta mirada particular del tema es muy valioso y enriquece el debate. A veces no sabemos cuándo introducir a los estudiantes en estos temas que relacionan las ciencias con la historia y las humanidades. El Dr. Katz nos trae la respuesta con una obra que recorre la historia y los personajes que han generado las ideas que hoy todavía no tenemos totalmente resueltas y nos enfrentan con problemas aún por resolver. Nos trae nombres olvidados en algunos casos, y detalles de cómo hombres buceadores de los confines de la ciencia en cada época fueron avanzando y discutiendo sobre los problemas que se planteaban para, finalmente, llegar a resolverlos mediante ecuaciones que hoy aplicamos, muchas veces, sin cuestionarnos lo suficiente sobre su origen y evolución.

Hubo teorías que se mantuvieron durante años, hasta que alguien encontró una contradicción que planteaba la imposibilidad de seguir manteniéndolas. Estas discusiones han sido y son enriquecedoras en toda época y no es bueno olvidarlas, aun cuando, bajo una mirada de cien o doscientos años después, nos parezca increíble que esas afirmaciones se hayan sostenido tan firmemente, a lo largo de tanto tiempo. También esta revisión inquisidora logra que nos planteemos preguntas sobre afirmaciones que hoy consideramos muy taxativas.

Las ideas de muchas de las personas que construyen la historia de la Termodinámica sufrieron la indiferencia e incompreensión en su época, y las luchas y las dificultades de esta parte de la historia quedan prolijamente desarrolladas en el libro del Dr Katz. Muchos de los planteos de los autores, transcritos en el idioma original, son de un gran valor. Si bien el autor nos ayuda presentando la traducción, la versión transcrita nos permite conocer las expresiones originales de la época.

A lo largo de su libro, el Dr. Katz realiza una descripción pormenorizada de las presentaciones que han hecho un gran número de prestigiosos científicos sobre el Segundo Principio de la Termodinámica y las concepciones que lo rodean. Esta diversidad de propuestas se relaciona con las diferentes concepciones acerca de qué es la temperatura. Todo este cúmulo de información beneficia sin duda a quien se interese en este tema, ya que encuentra de forma clara, atrayente y detallada una recopilación que sería difícil de realizar, de no tener una formación como la que posee el autor.

Para abrir temas del campo científico y relacionarlos con la realidad, el científico debe hacer grandes esfuerzos para disminuir las barreras de las dificultades que generalmente rodean estos temas. En este libro vemos cómo su autor — gracias a sus contribuciones personales—, como un buen escalador, cruza acantilados para tornarnos accesible la ruta hacia el concepto de Entropía. El Dr. Katz nos muestra cómo fue progresando la comprensión sobre dicho tema, y nos lo presenta en términos simples y claros, de manera que los lectores podamos adquirir amplia y precisa información.

La Asociación Química Argentina aprecia profundamente la generosidad del Dr. Katz, que nos ofrece desinteresadamente sus amplios conocimientos. Nos entrega una recopilación inédita de historias y datos que nos permiten valorar el trabajo, las controversias, los valores y estrecheces de hombres estudiosos, buscando explicaciones coherentes a temas que tuvieron un gran interés hace muchos años, y siguen vigentes hoy. Esperamos que los lectores disfruten el contenido de este libro y se puedan enriquecer con todo lo que el Dr. Katz nos invita a descubrir.

Dra. Rosario Soriano

Docente de Postgrados de la Universidad Tecnológica Nacional
y de la Universidad Nacional de General Sarmiento.

Junio de 2017

PREFACIO

La Termodinámica es un intento de encuadrar en un conjunto de relaciones las observaciones experimentales de las propiedades y de ciertos procesos que ocurren en sistemas macroscópicos. Tuvo su origen a principios del siglo XIX como consecuencia de la búsqueda de una explicación de la eficiencia de las máquinas de vapor. A mediados de ese siglo, con la convicción de que el calor no es un fluido elástico sumamente tenue sino una magnitud vinculada a la energía y sobre la base de mediciones efectuadas de la relación entre el calor y el trabajo intercambiados en diversos procesos, se establecieron dos principios, — mal llamados “leyes” — conocidos como Primer y Segundo Principio de la Termodinámica. Estos principios, y sus consecuencias observacionales se contrastaron con la realidad sin formular ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia que interviene en las transformaciones en las que una máquina intercambia calor con su entorno y produce trabajo.

A partir de esa época y hasta fines de ese siglo se realizaron muchos intentos para extender la validez de esos principios a todos los procesos que ocurren en la Naturaleza.

Con la convicción de que, en última instancia, todos los procesos naturales pueden explicarse mediante las leyes de la Mecánica o el Electromagnetismo, muchos científicos se abocaron a encuadrar los principios de la Termodinámica dentro de los principios de la Física. Esos intentos trataron de explicar el comportamiento macroscópico sobre la base de las suposiciones del comportamiento estadístico de las partículas que experimentan los cambios.

A lo largo del siglo XX se sucedieron los intentos de efectuar un tratamiento formal de los principios. De esta manera se buscaba que la Termodinámica no se ocupe sólo de “máquinas térmicas” o de problemas de transmisión de calor.

Si bien el advenimiento de la Teoría de la Relatividad y de la Mecánica Cuántica contribuyeron a darle más claridad a algunos aspectos de la relación entre propiedades microscópicas y macroscópicas y la llamada Teoría del Caos extendió el campo de conocimientos disciplinares a ciertos procesos en los que hay disipación de energía, los intentos de enunciar el Segundo Principio de la Termodinámica como una generalización de validez universal y su vinculación con la llamada “flecha del tiempo” o con el grado de desorden de un sistema han chocado con resultados experimentales refutatorios.

A lo largo de un siglo y medio, se ha propuesto una gran cantidad de formulaciones del Segundo Principio de la Termodinámica, en las que se emplea una variedad de interpretaciones de los términos usuales de esta disciplina. Podemos mencionar, como ejemplo, que en la página web del

*Institute of Human Thermodynamics*¹ se compilan 118 definiciones de este principio. La gran mayoría de esas formulaciones pretenden darle al Segundo Principio el carácter de ley fundamental aplicable a todo cambio que se produce en la Naturaleza.

Los principales interrogantes que nos hemos planteado para realizar este trabajo son: El Segundo Principio de la Termodinámica ¿tiene realmente validez universal? La entropía ¿es indicadora de la irreversibilidad, o de la espontaneidad de los procesos? ¿Es una medida de la “flecha del tiempo”? Para encontrar las respuestas, hemos analizado y discutido los antecedentes de este tipo de investigación.

El primer intento de establecer el sentido y la validez del Segundo Principio fue realizado por una comisión de la British Association for the Advancement of Science entre 1889 y 1891. Posteriormente, se efectuaron diversos estudios parciales. Así, Clifford Ambrose Truesdell², hizo un análisis de la evolución del Segundo Principio entre 1822 y 1854; Lynde Phelps Wheeler³ hizo un análisis de las distintas interpretaciones hasta fines del siglo XIX. Trabajos más amplios fueron realizados por Joseph Kestin⁴ y, principalmente, por Jos Uffink⁵. Los análisis de este último estudio son bastante minuciosos, por lo que a lo largo del trabajo los citamos con frecuencia. Sin embargo, Uffink pasa por alto, algunos de los requisitos para asociar espontaneidad de las transformaciones con aumento de su entropía — por ejemplo, que no sólo la masa del sistema no varíe sino que también su composición permanezca constante — lo que invalida algunas de sus conclusiones.

Resultaría demasiado extenso y tedioso analizar y comentar las 118 definiciones mencionadas anteriormente, (más otras no compiladas en esa página) por lo que intentaremos resumir la evolución histórica del llamado “Segundo Principio de la Termodinámica” a través de la exposición de las ideas y los diversos enunciados expresados por aquellos científicos considerados más prestigiosos por la comunidad termodinámica. Mediante el análisis de las complicaciones en el tratamiento formal de los principales enunciados propuestos, demostraremos que, al menos hasta ahora, no se ha logrado establecer un principio aplicable a cualquier transformación. También demostraremos que no siempre un aumento de entropía es indicador de un aumento en el desorden del sistema que la experimenta.

¹ http://www.humanthermodynamics.com/2nd-Law-Variations.html#anchor_17

² **Truesdell, C., (1980):** *The Tragical History of Thermodynamics 1822-1854*. Springer-Verlag. New York.

³ **Wheeler, L. P.,(1951):** *JOSIAH WILLARD GIBBS, the History of a Great Mind*. Yale University Press New Haven.

⁴ **Kestin, J. (ed.), (1976):** *The Second Law of Thermodynamics*. Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg, Pennsylvania.

⁵ **Uffink, J., (1996):** “The constraint rule of the maximum entropy principle”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 27, 47–79; **(2001)** *Irreversibility and the second law of thermodynamics*. En phys.uu.nl/~wwwgrnsl/jos/...dresden.pdf; **(2001)**. Bluff your way in the second law of thermodynamics. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 32, 305–394; **(2006)** *Compendium of the foundations of classical statistical physics*; Institute for History and Foundations of Science, Universiteit Utrecht. PO Box 80 000, 3508 TA Utrecht, The Netherlands.

Atento a que nuestras hipótesis de trabajo son que, hasta la fecha, no existe ningún enunciado del Segundo Principio que tenga validez universal, que no siempre los procesos irreversibles van acompañados por un aumento de entropía y que habiendo procesos espontáneos que van acompañados por una disminución de la entropía, esta función termodinámica no es indicadora de la flecha del tiempo, recurrimos al método más adecuado para el logro de nuestro objetivo: para invalidar cualquier enunciado que contenga un cuantificador universal basta mostrar, al menos, un contraejemplo que lo refute.

El presente trabajo se divide en tres partes. La primera se ocupa de definir los conceptos fundamentales de la Termodinámica, lo que permitirá un mejor análisis del formalismo de los enunciados. La segunda establece los contextos históricos en los cuales los enunciados fueron formulados lo que permite entender las limitaciones a las que estaban sujetos los científicos cuando expresaban sus enunciados. La parte tercera está dedicada al análisis de los enunciados más relevantes del Segundo Principio y a plantear las objeciones a los mismos. Finalmente se expondrán las respectivas conclusiones a la vez que se suministrará una cantidad importante de datos experimentales sobre cambios entrópicos asociados a transformaciones espontáneas que avalan nuestras conclusiones

Toda disciplina científica tiene un lenguaje que le es propio y la Termodinámica no escapa a esta característica. A lo largo del último siglo y medio se han ido unificando criterios para establecer el sentido de buena parte de los términos que emplea. Sin embargo, un grupo reducido de conceptos básicos son, aún hoy, objeto de discusiones académicas. Para el desarrollo de nuestro trabajo, emplearemos las definiciones y conceptos más ampliamente aceptados por la comunidad termodinámica. En aquellos casos en que no hay consenso — por ejemplo, si el calor es una forma de energía o es un método de transferencia de energía — daremos las interpretaciones que más abundan en la bibliografía específica.

Miguel Katz

Diciembre de 2016.

CONTENIDOS

PRÓLOGO	i	
PRFACIO		
CONTENIDOS		
I. ¿QUÉ ES ESO QUE LLAMAN TERMODINÁMICA?	8	
1 – 1	Introducción	1
1 – 2	¿El concepto de temperatura y sus escalas	11
1 – 3	Variables mecánicas y variables no mecánicas	11
1 – 4	El concepto de Energía	11
1 – 5	Variables impulsoras termodinámicas y no termodinámicas	13
1 – 6	Fuerzas (variables) impulsoras termodinámicas	14
1 – 7	Variables termodinámicas y diferenciales exactas	15
1 – 8	Cómo pueden identificarse las variables impulsoras termodinámicas y los desplazamientos	15
1 – 9	Los principios de la Termodinámica	18
1 – 10	El principio cero de la Termodinámica	18
1 – 11	La percepción intuitiva del Primer Principio	19
1 – 12	Segundo Principio como experiencia común	20
1 – 13	Calor y energía térmica	22
1 – 14	Entropía	24
1 – 15	Trabajo	25
1 – 16	La entalpía	26
1 – 17	La función de trabajo y la función energía libre	26
1 – 18	Transporte de energía por transferencia de masa. El potencial químico	28
1 – 19	Transferencia total de energía	29
II. QUIEN ES QUIEN EN TERMODINÁMICA	31	
2 – 1	Introducción	31
2 – 2	Rumford y el calor como forma de movimiento	34
2 – 3	Nicolas-Leonard-Sadi Carnot. La idea de ciclo y la eficiencia de las máquinas térmicas	38
2 – 3.1.	El ciclo de Carnot	41
2 – 4	Joule y el equivalente mecánico del calor	51
2 – 5	La conservación de la energía y sus descubridores. Mayer y Helmholtz	55
2 – 6	Lord Kelvin, temperatura absoluta, máquinas térmicas y Segundo Principio	61
2 – 7	Clausius y la entropía	65
2 – 8	Boltzmann y el Segundo Principio como probabilidad	70
02 – 9	Planck y la entropía como proceso natural	77
2 – 10	Gibbs, de la Termodinámica a la Fisicoquímica	83
2 – 11	Carathéodory y la entropía como teorema	86

III.	¿EL SEGUNDO PRINCIPIO TIENE VALIDEZ UNIVERSAL?	89
3 – 1	El sentido del Segundo Principio	89
3 – 2	La semilla del Segundo Principio: Carnot	102
3 – 3	Los enunciados de Clausius y Kelvin	104
3 – 4	Kelvin y la disipación de la energía	108
3 – 5	La formulación matemática del Segundo Principio	110
3 – 6	Clausius y la entropía	111
3 – 7	El Segundo Principio para Planck	127
3 – 8	El segundo principio en la visión de Gibbs	134
3 – 9	La formulación matemática de Carathéodory	139
3 – 10	Shannon, entropía y teoría de la información	167
3 – 11	Prigogine y la producción de entropía	169
3 – 12	Callen y las lecciones de Tisza	175
3 – 13	Giles y los fundamentos matemáticos de la Termodinámica	178
3 – 13	Lieb e Yngvason. Hacia una nueva formulación matemática	183
3 – 14	Conclusiones	188
	Bibliografía	199
	 APÉNDICE	 201
	C. Carathéodory; " <i>Investigación sobre los fundamentos de la termodinámica</i> "	201

¿QUÉ ES ESO QUE LLAMAN TERMODINÁMICA?

§ 1 – 1. Introducción

El llamado “Segundo Principio de la Termodinámica” (la Segunda Ley, en la bibliografía anglosajona) constituye uno de los pilares sobre los que se asienta la Termodinámica, disciplina que estudia todos aquellos procesos en los cuales un cuerpo o un conjunto de cuerpos intercambian energía con el medio que lo rodea. Este principio fue entrevisto en 1824 por Nicolas Leonard Sadi Carnot en un libro que versa sobre la eficiencia de las máquinas térmicas y fue enunciado formalmente por vez primera en 1850 por Rudolf Julius Emanuel Clausius. En este primer enunciado, Clausius lo expresó como la imposibilidad de transferir calor a un cuerpo (o a un conjunto de cuerpos) que esté a temperatura más elevada sin la intervención de algún agente externo. Al año siguiente, William Thomson, — luego Lord Kelvin of Largs — lo enunció como una imposibilidad referida al funcionamiento de las máquinas térmicas: que al cabo de un cierto número de ciclos, tales máquinas logren transformar íntegramente en trabajo el calor que absorben para su funcionamiento⁶. Mientras que el enunciado de Lord Kelvin está restringido a un tipo especial de máquinas, el enunciado de Clausius tiene una apariencia más general.

La búsqueda de la generalización es una de las características propias de todo investigador y en esa tarea Clausius fue modificando el enunciado del Segundo Principio. Sobre la base de que el calor es una de las formas en que se manifiesta la energía, Clausius intentó resumir en un enunciado general la manera en que se transfiere espontáneamente la energía. En esa búsqueda, descubrió que los sistemas termodinámicos tienen una propiedad que bautizó “entropía” y consideró que la variación de esa propiedad puede ser un indicador de la ocurrencia espontánea de los procesos. Es así como conjugando el Primer Principio — que establece la conservación de la energía — con el Segundo Principio, publicó un enunciado que sintetiza lo que él consideró una “ley fundamental” de la Naturaleza: “*La energía del Universo es constante y su entropía tiende a un máximo*”.

En la comunidad científica, la afirmación de Clausius tuvo tanto adherentes como detractores, al punto que cuatro décadas después de la primera formulación, seguía existiendo tanta confusión acerca de la forma, el significado y los alcances del Segundo Principio de la Termodinámica que la *British Association for the Advancement of Science* decidió nombrar un comité especial cuya tarea era aclarar el significado de este Principio. Sin embargo, el informe final (Bryan, 1891) no cumplió su cometido.

⁶ Se puede demostrar que estos enunciados, si bien parecen ser bastante disímiles, son equivalentes.

Una descripción común y preliminar del Segundo Principio es que establece que todo sistema material *en equilibrio termodinámico* puede ser caracterizado mediante una propiedad del mismo llamada “*entropía*”. Que esta entropía es función de estado, es decir, es tal que su variación depende de las *modificaciones* que sufre y no de la manera en que esas modificaciones se llevan a cabo.

Hasta aquí hay un consenso generalizado. Buena parte de la comunidad termodinámica afirma, además, que la entropía no puede disminuir en ningún proceso en el cual el conjunto de cuerpos en estudio permanezca aislado de todo intercambio de calor con su entorno. Pero las discusiones comienzan cuando se quiere dar un significado preciso a conceptos que explícita o implícitamente están involucrados en el enunciado. Términos como “sistema termodinámico”, “energía”, “reversible”, “temperatura”, “adiabático”, “cuasiestático”, “calor” y otros que aparecen en la literatura termodinámica han sido y están sujetos a distintas interpretaciones. A esto debemos sumarle la discusión acerca de si esta propiedad está relacionada o no con la llamada “flecha del tiempo”. Para aclarar la posible relación entre la entropía y la “flecha del tiempo”, se podría recurrir, provisoriamente, al concepto intuitivo de *irreversibilidad*. Si se pudiese definir una magnitud que varíe durante las transformaciones irreversibles, manteniéndose constante durante las reversibles, podría predecirse, para una evolución de un sistema entre dos estados dados, *cuál de los dos precede al otro en el tiempo en ausencia de agentes externos*. Así, por ejemplo, en el caso del equilibrio mecánico de un sistema, este papel lo cumple la energía potencial que el sistema tiene en un campo de fuerzas, donde son posibles espontáneamente todos aquellos procesos que implican una disminución de dicha energía potencial.

En 1909, la búsqueda de un enunciado que restringiera la diversidad de interpretaciones llevó a Constantin Carathéodory a publicar la primera formulación matemática del Segundo Principio. A lo largo de ese siglo, varios estudiosos como Robin Giles, John B. Boyling, Josef M. Jauch, Elliott Lieb y Jacob Yngvason intentaron producir formalismos axiomáticos de la Termodinámica. También, durante el siglo pasado se desarrolló la teoría de la información, según la cual la entropía de un sistema es una medida de la ignorancia sobre el mismo, y la llamada “teoría del caos”, que intenta, entre otras cosas, cuantificar las variaciones de entropía para sistemas que se encuentran algo alejados de los estados de equilibrio.

Como hemos dicho anteriormente, la Termodinámica se ocupa de aquellos cambios en los que un cuerpo o un conjunto de cuerpos intercambian energía con su entorno. Esto nos lleva a dar las definiciones que involucran a tales entes y a las propiedades termodinámicas asociadas a los intercambios de energía.

Para este trabajo, los conceptos que usamos tienen los siguientes significados:

Sistema termodinámico: Un sistema termodinámico es cualquier porción del Universo físico que se escoge para su estudio. Esa porción debe estar *perfectamente definida*. Para ello debe establecerse una superficie límite que la encierre. Otra de las condiciones que debe cumplir un sistema para llamarse termodinámico es que en su interior haya cuerpos cuya masa sea detectable mediante ins-

trumentos de medición corrientes, como pueden ser balanzas comunes o de precisión.⁷ Los sistemas constituidos por unas pocas partículas últimas⁸ pueden no cumplir con las relaciones termodinámicas y por ello se los considera “sistemas no termodinámicos”.

La superficie geométrica que encierra a un sistema termodinámico, separa al mismo del resto del Universo, el cual es llamado *medio exterior*. Obviamente, el Universo es demasiado grande para que su interacción con un sistema termodinámico pueda repercutir en cualquiera de sus puntos. Es por ello que el medio exterior se suele circunscribir a la zona, en los alrededores del sistema, donde se pueden apreciar las interacciones con el mismo. A esta zona se la acostumbra a llamar “*medio ambiente*”, “*ambiente*” o “*entorno*”⁹.

Dado un sistema termodinámico y un ente físico¹⁰ cualquiera, podrá ocurrir, en un instante particular, que la porción del espacio que ocupa el ente físico sea interior al sistema o exterior al mismo, en estos casos se dice que el ente físico pertenece, respectivamente, al sistema o al medio exterior¹¹.

La aceptación de esta definición de sistema termodinámico nos permite formular una crítica al enunciado de Clausius, según el cual la energía del Universo es constante y su entropía tiende a un máximo, ya que no podemos afirmar que el Universo tenga límites y, en caso de tenerlos, cuáles son. Tampoco podríamos precisar cuál es el medio exterior al Universo ni cómo puede intercambiar energía con ese medio exterior.

Si bien este concepto de sistema termodinámico es el más ampliamente aceptado, hay algunos autores que emplean un criterio distinto. Por ejemplo, Callen, considera que un conjunto de 11 átomos es un sistema termodinámico macroscópico¹².

Sistemas abiertos y cerrados: De acuerdo con las posibles interacciones entre los sistemas y el medio exterior, los primeros se clasifican en:

- *Sistemas abiertos.* Son aquellos que permiten el intercambio de materia con el medio exterior.
- *Sistemas cerrados.* Dentro de esta clase se agrupan aquellos sistemas materiales imposibilitados de intercambiar materia con el medio exterior.

⁷ Para cada sistema en particular, existe una masa por debajo de la cual las fluctuaciones en los valores de sus atributos dan lugar a una desviación estándar tan grande que hace que los valores medios de esas magnitudes sean inaceptables.

⁸ Usamos aquí el término partículas últimas para representar átomos, moléculas o iones. En lo que sigue, nos referiremos a ellas llamándolas simplemente “partículas”.

⁹ La noción de medio ambiente no es, evidentemente, muy precisa; pero en muchos casos su uso resulta cómodo.

¹⁰ Entendiendo por tal, todo ente para el cual tenga sentido decir que se halla en un cierto lugar del espacio.

¹¹ Un caso especial es aquel en que la región ocupada por el ente físico pertenece en parte al sistema y en parte al medio exterior. Diremos entonces que el ente físico pertenece *parcialmente* al sistema.

¹² **Callen, H B., (1981):** *Termodinámica*. Editorial AC, Madrid, página 4.

Un caso especial de sistemas cerrados son los *sistemas aislados*. Son aquellos sistemas que no pueden intercambiar ni materia ni energía¹³ (en ninguna de sus clases: eléctrica, mecánica, química, térmica, etc.) con el medio exterior. Se incluye a este tipo de sistemas como subclase debido a que deben ser forzosamente cerrados. Los sistemas abiertos no pueden impedir el intercambio de energía con su entorno.

Puede imaginarse la existencia de sistemas cerrados capaces de intercambiar algunas formas de energía (por ejemplo, que puedan absorber energía mecánica por compresión, o que mediante el suministro de energía eléctrica efectúen algún trabajo o alguna reacción química, etc.) pero que estén imposibilitados de intercambiar calor¹⁴ con el medio exterior. Tales sistemas se denominan *adiabáticos* o *térmicamente aislados*. Dado que no se conocen aislantes térmicos perfectos, los sistemas adiabáticos son siempre ideales. Sin embargo, ciertos materiales, como la espuma de poliuretano o la lana de vidrio, son muy buenos aislantes térmicos y, en primera aproximación, podría imaginarse un sistema adiabático como un recipiente herméticamente cerrado recubierto por un material aislante térmico.

En gran parte de la literatura termodinámica se describen no sólo los cambios que ocurren en los sistemas aislados sino también la manera en que dichos cambios se efectúan. Los posibles cambios que ocurren en un sistema aislado, si es que puede ocurrir alguno, tienen cierto interés teórico, pero son meramente especulativos ya que el hecho de ser aislado impide su interacción con los instrumentos de detección y/o medición.

Sistemas hidrostáticos: Se llama *sistema hidrostático* a todo sistema de composición constante que — en ausencia de campos eléctricos o magnéticos y despreciando la acción del campo gravitatorio terrestre — ejerce sobre su medio ambiente una presión hidrostática constante. Estos sistemas se suelen clasificar en tres categorías:

- a) Una sustancia pura sólida, líquida o gaseosa, o una sustancia pura en dos o tres modos de agregación.
- b) Una mezcla homogénea de sustancias distintas, sea sólida, líquida o gaseosa.
- c) Una mezcla heterogénea, como puede ser una mezcla de diferentes gases en contacto con una mezcla de diferentes sustancias al estado líquido.

Los sistemas hidrostáticos tienen una característica especial que facilita enormemente su estudio: una vez establecida la masa y la composición, todos los cambios *físicos* que experimentan — cambios de estado, del modo de agregación o de estructura cristalina — pueden cuantificarse mediante las modificaciones de los valores de sólo tres cantidades: volumen, presión y temperatura. En cambio, si se producen transformaciones químicas, al cambiar la composición tales sistemas dejan de ser *hidrostáticos*. En la tercera parte de este trabajo daremos algunos ejemplos de sistemas no hidrostáticos adiabáticos, o isotérmicos e isobáricos, en los que ocurren procesos espontáneos que van acompañados por una disminución de

¹³ Como hasta ahora no hemos hecho referencia alguna al término “energía” lo utilizaremos intuitivamente. Más adelante, en la Sección 1 - 4, tratemos el concepto de energía en detalle.

¹⁴ Aquí también usamos el concepto de calor en forma intuitiva. En la Sección 1 - 13, trataremos el concepto de calor con más detalle.

la entropía.

Coordenadas termodinámicas: Si bien un sistema se puede individualizar especificando su masa y el lugar que ocupa en el espacio en un instante dado, el conocimiento sobre el mismo no queda agotado. De modo que, para describir un sistema material, se utilizan ciertos atributos de los entes físicos que le pertenecen. Estos atributos impresionan los sentidos, ya sea directamente o en forma indirecta, si se utilizan instrumentos apropiados. De la observación directa de un sistema podría decirse, por ejemplo, que es bonito o que tiene olor desagradable. Pero en una comunidad científica no habrá necesariamente unanimidad de criterio sobre estas apreciaciones subjetivas. Por lo tanto, se requiere que los atributos que presentan los entes físicos puedan ser valorados con objetividad. Para ello es necesario que puedan ser cuantificados mediante procedimientos que sean reproducibles. A aquellas características que son susceptibles de ser representadas mediante valores numéricos se las llaman, usualmente, *propiedades*. No se puede dar una definición rigurosa del término “propiedad” ya que es uno de los conceptos primarios de la Termodinámica. Simplemente se conviene en que mediante la asignación de una propiedad a un ente físico se detallan cuantitativamente cierto atributo y su comportamiento bajo las circunstancias especiales en que ha sido observado. Como ejemplos de propiedades pueden mencionarse, la densidad, el peso, la resistividad eléctrica, la masa, el coeficiente de viscosidad, el volumen, el coeficiente de dilatación térmico, el índice de refracción, etc.

Decir que una propiedad debe expresarse cuantitativamente, implica que la misma debe ser mensurable — y entonces se incluye en ella el concepto de medida — u ordenable, según un criterio cuantitativo, en una determinada escala convencional.

La tendencia contemporánea es la de sustituir el término propiedad por el de *coordenada termodinámica* pues esta expresión da una idea más acabada de la naturaleza cuantitativa del atributo que se considera.

La masa es una magnitud y como tal es medible. En cambio, la dureza¹⁵ no lo es. Sin embargo, la dureza de un cuerpo puede compararse con respecto a ciertos patrones establecidos en una escala arbitraria (escalas de dureza de Mohs, de Brinell o de Rockwell, etc.) y se le puede asignar un valor numérico en dicha escala.

Los caracteres organolépticos — sabor, olor, aspereza al tacto, etc. — al no poder expresarse numéricamente no se consideran coordenadas termodinámicas.

Condiciones exteriores: Aquellas propiedades del medio ambiente que condicionan los valores de las de un sistema se llaman *condiciones exteriores*.

La temperatura del medio exterior es una condición exterior de todo sistema abierto o cerrado no adiabático, ya que su variación puede modificar los valores de algunas de las propiedades del sistema. En cambio, no es condición exterior para los sistemas adiabáticos, ya que al estar el sistema térmicamente aislado, los cambios de la temperatura ambiente no modifican la temperatura del sis-

¹⁵ Entendiendo por dureza de un material, su resistencia a ser rayado por otro de naturaleza distinta.

tema y, por ende, no alteran el valor de ninguna de las coordenadas del sistema que dependen de su temperatura.

Coordenadas extensivas e intensivas: A aquellas coordenadas de un sistema que, manteniendo invariables las condiciones exteriores, dependen de la masa de la porción del sistema que se considera se las llama *coordenadas extensivas* mientras que aquellas cuyos valores son independientes de esa masa se las llama *intensivas*^{16 17}. Más adelante se mostrará que la energía, en todas sus manifestaciones, es una típica coordenada extensiva.

Estado de un sistema termodinámico y variables de estado: En Termodinámica, el *estado* de un sistema es un concepto primario. Una noción aproximada de este concepto se logra considerando que es el conjunto completo de todas sus coordenadas que pueden cambiar durante los procesos que en él ocurren.

El número de coordenadas de un sistema es siempre indeterminado ya que las propiedades que comprende este conjunto dependen de las clases de interacciones que pueden ocurrir tanto dentro del sistema como entre el sistema y su entorno. Es por ello que *estado* no es susceptible de definición.

Dada la multiplicidad de coordenadas asignables a un sistema, parecería necesario realizar un gran número de determinaciones experimentales para conocer su estado. Afortunadamente, existen interdependencias entre las distintas propiedades de un sistema, lo que reduce considerablemente el número de las mismas que se requiere para identificar en qué estado se encuentra. Así, por ejemplo, conocidos la masa y el volumen queda definida la densidad, conocida la naturaleza y la temperatura queda determinadas la resistividad eléctrica, la viscosidad, etc.

No todos los autores aceptan considerar al estado de un sistema de esta manera. Robin Giles afirma que el “estado” representa el método de preparación de un sistema¹⁸. Sostiene que dos sistemas están en el mismo estado¹⁹ si han sido preparados de la misma manera o, más precisamente, si el método de preparación de ambos sistemas es el mismo.

Variables de estado: son aquellas coordenadas cuyos valores permiten determinar el estado de un sistema. Conocidos los valores de las variables de estado quedan unívocamente determinados los valores de todas las demás propiedades.

Si dos o más sistemas cualesquiera son sometidos al mismo grupo de operaciones y como consecuencia de las mismas, los valores de cada una de las variables de estado son iguales en todos los sistemas, los mismos son indistinguibles y se los describe como estando en *estados equivalentes*.

¹⁶ Ciertas coordenadas intensivas, como la densidad, cuyo valor se halla dividiendo los valores de dos propiedades extensivas, en este caso la masa y el volumen, se suelen llamar también *específicas*.

¹⁷ Además de las coordenadas extensivas e intensivas, existen algunas que dependen de la naturaleza y extensión de la superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Tales propiedades se llaman *coordenadas superficiales* y son objeto de estudio de una disciplina llamada Fisicoquímica de las superficies.

¹⁸ Giles, R., (1964) *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon Press, New York, pág.16.

¹⁹ En rigor debió decir en estados “equivalentes”.

Ya hemos mencionado que para todo sistema hidrostático las variables de estado son tres: su *presión*, su *volumen* y su *temperatura*.

Ecuación de estado: Sean la masa (m), el volumen (V), la presión (p) y la temperatura (t) las variables de estado de un sistema hidrostático de naturaleza y composición conocidas. Dado que el volumen depende de la masa y varía con la temperatura o con la presión, se requiere encontrar las leyes que vinculan a estas coordenadas. Estas leyes se pueden expresar matemáticamente mediante una ecuación del tipo

$$f(m, V, p, t) = 0$$

*La expresión matemática que vincula a las variables de estado de un sistema se llama ecuación de estado.*²⁰

Diagramas de estado: Cuando el número de variables de estado es reducido, suelen utilizarse representaciones gráficas apropiadas para “visualizar” el estado de un sistema y sus cambios. Cuando un sistema es tal que su estado queda determinado por los valores de dos variables, basta un sistema de coordenadas cartesianas en el que cada punto representa un estado dado. Si las variables son tres, se recurre a la representación tridimensional. Si el número de variables de estado es cuatro o más la representación gráfica es impracticable.

Llamamos “diagramas de estado” a aquellas representaciones gráficas que permiten definir el estado de un sistema y los cambios que experimenta.

Para un sistema hidrostático cerrado, el estado suele representarse mediante un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales con el volumen en abscisas y la presión en ordenadas. Tales representaciones se llaman *diagramas de Clapeyron*²¹

Modificaciones y transformaciones: Si en un sistema cambia el valor de, al menos, una de sus coordenadas termodinámicas su estado se modifica. Al decir que se produce una *modificación* sólo se hace referencia al cambio producido en el sistema al pasar de un estado a otro. Es decir, sólo se explicitan el estado inicial y el estado final. Ahora bien, una misma modificación puede producirse de distintas maneras. La manera en que se realiza una modificación se llama *transformación*. En una transformación no sólo interesan los estados inicial y final sino, además, todos los estados intermedios.

Una misma modificación puede hacerse por distintos “caminos”, es decir mediante transformaciones distintas. Aquellas transformaciones caracterizadas por el mismo estado inicial y el mismo estado final se llaman *transformaciones equivalentes*.

²⁰ En los sistemas no hidrostáticos el número de variables de estado es mayor que el de los sistemas hidrostáticos.

²¹ En honor a Benoît Paul Emile Clapeyron (1799 – 1864). Físico e ingeniero francés y Profesor de la Escuela de Caminos de París quien popularizó el uso de estos diagramas.

Existen ciertos pares de transformaciones en las cuales el estado inicial de cada una de ellas coincide con el estado final de la otra. Tales transformaciones se llaman *recíprocas*.

Un caso particular de transformaciones recíprocas lo constituyen las transformaciones *inversas*, que son aquellas recíprocas en las cuales coinciden todos los estados intermedios. Este tipo de transformaciones se emplean para dar una definición operacional de *transformación reversible*: *Una transformación se dice reversible, sí y sólo sí, admite una inversa*. Esto es, si es posible efectuar — al menos teóricamente — una transformación que pase por los mismos estados intermedios pero en sentido contrario.

Existen transformaciones que no producen ninguna modificación en el sistema. Son las llamadas transformaciones *cerradas*, *cíclicas* o, simplemente, *ciclos*. En una transformación cíclica el sistema, luego de atravesar distintos estados intermedios, vuelve al estado inicial.

Aquellas transformaciones que se realizan manteniendo constante la presión se llaman transformaciones *isobáricas*; las que se efectúan manteniendo constante la temperatura se denominan transformaciones *isotérmicas* y las que se llevan a cabo a volumen constante se llaman transformaciones *isométricas* o *isocoras*.

§ 1 – 2. El concepto de temperatura y sus escalas

La temperatura es una de las coordenadas centrales de la Termodinámica y su relación con las otras variables termodinámicas comenzó a establecerse a mediados del siglo XIX gracias a los trabajos de Julius Robert Mayer, Hermann von Helmholtz, Rudolf Clausius, James Clerk Maxwell, Victor Regnault, John Macquom Rankine, Lord Kelvin y otros científicos. Sin embargo, hasta el día de hoy se dan diversas definiciones de esta coordenada lo que suele llevar a conclusiones diferentes para un mismo tratamiento.

El concepto de temperatura está tan incorporado a la vida cotidiana que no se necesita mucha instrucción en ciencias naturales para entender que, de alguna manera, indica “cuán caliente” o “cuán frío” está un cuerpo. A lo largo de la vida el hombre aprende que cuando la temperatura ambiente es baja debe abrigarse o que no debe tocar con los dedos un objeto que está a temperatura alta. Hasta un niño de siete u ocho años sabe que tiene “fiebre” cuando su temperatura corporal supera los 37 grados.

Al cursar estudios secundarios y/o universitarios se incorporan precisiones mayores acerca del concepto de temperatura y en ciertos textos científicos se encuentran definiciones como “la temperatura es un número que determina el estado térmico de un cuerpo”, o “la temperatura es únicamente una medida de la energía cinética asociada al movimiento de traslación (de las moléculas)”²² o “La temperatura es $T = 1 / k_B \beta$ ”, etc. Sin embargo, todo intento de definir temperatura en términos de variables mecánicas — presión, velocidad, energía cinética, cantidad de movimiento, etc. — tropieza con un

²² Hewitt, P. G., (1995): *Física Conceptual*, 2a ed, Addison – Wesley Iberoamericana, Wilmington, pág. 334.

inconveniente insalvable: no es aplicable a la totalidad de los sistemas en cualquiera de los estados en los que estos se encuentren.

Al decir que es un número que determina el estado térmico de un cuerpo sólo se hace una suerte de definición circular, ya que el estado térmico de un cuerpo viene dado por el conjunto de los valores de todas sus propiedades que dependen de la temperatura.

Vincular la temperatura con la energía cinética media de translación de las moléculas, choca con la imposibilidad de explicar como pueden estar en equilibrio térmico las fases líquida y vapor de una misma sustancia si las energías cinéticas medias de translación de las moléculas en ambas fases son diferentes.

La vinculación entre energía cinética media de translación y la temperatura, surge de la mal llamada “teoría cinética de los gases”. Esa teoría debería llamarse “teoría cinética del gas ideal monoatómico” ya que sus postulados establecen que no hay interacciones entre moléculas y que no se toman en cuenta las energías vibracionales y rotacionales. Así y todo, la relación energía cinética – temperatura de un gas ideal monoatómico enfrenta inconvenientes tanto prácticos como teóricos ya que los gases ideales no existen; para establecer la equivalencia de temperaturas entre un gas monoatómico real que se comporta idealmente y un sistema cualquiera debemos recurrir a lo que se conoce como Principio Cero de la Termodinámica: “*Dos cuerpos que tienen la misma temperatura que un tercero tienen la misma temperatura entre sí*”. Lo cual, explícita o implícitamente incluye la palabra temperatura en la definición. Además, surge la siguiente duda: ¿puede asignarse alguna temperatura a una molécula de un gas ideal monoatómico? Evidentemente no, la temperatura es una propiedad *emergente*, es decir, es una propiedad del conjunto que no tiene ninguno de los integrantes en forma individual.

La tercera definición mencionada no es en rigor una igualdad²³. La Termodinámica Estadística sólo permite establecer una correspondencia entre una propiedad macroscópica del sistema (T) y un parámetro estadístico (β) asignable a una partícula imaginaria del sistema. Con lo cual, nos vamos dando cuenta que no tenemos definiciones de temperatura.

Ante esa imposibilidad parecería que no queda más remedio que adherir a la concepción de Percy Bridgman²⁴ y considerar a la temperatura como un concepto primario. En ese sentido, la temperatura es a la Termodinámica lo que el tiempo es a la Mecánica, una variable cuyo sentido se acepta sin necesidad de definirla.

Resulta paradójal que un término que lo manejan hasta los niños no pueda ser definido por los científicos, máxime cuando ese término se viene utilizando desde hace siglos. En efecto, según algunos autores²⁵, el primer intento en la civilización occidental por establecer una gradación de la

²³ Ver, por ejemplo, **Hill, T. L.**, (1986): *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications Inc., New York, Pág. 17.

²⁴ **Bridgman, P. W.**, (1941): *The Nature of Thermodynamics*, First HARPER TORCHBOOK edition, Gloucester, Mass, 1969, Pág. 10 – 19.

²⁵ **Morau, P.**, (1985) : *Galien de Pergame: Souvenirs d'un médecin*, Belles Lettres, Paris.

temperatura fue hecho por Galeno (circa 170 a.C.) al establecer una temperatura “neutral” resultante de mezclar partes iguales de hielo y agua hirviendo y estableciendo a cada lado de esta temperatura cuatro grados de calor y cuatro grados de frío.

Quizás el primer científico que pudo hacer una distinción nítida entre calor y temperatura fue Galileo quien, además, en 1603 inventó el primer termómetro, al que llamó “termoscopio”²⁶. Ese termómetro, — por supuesto, rudimentario — consistía en un tubo de vidrio conteniendo aire caliente que se invertía en una vasija con agua. (Según algunos autores²⁷ la vasija en realidad no contenía agua sino vino). Al alcanzar la temperatura ambiente, el aire en el interior se contraía permitiendo la ascensión del líquido. Cuando la temperatura ambiente aumentaba, el aire encerrado se expandía provocando el descenso de la columna líquida. Posteriormente, Santorio Sartorio le agregó al termoscopio una escala grabada en el tubo de vidrio lo permitía al aparato dar un valor cuantitativo de la temperatura. El termoscopio de Galileo tenía el inconveniente de estar al aire libre y al influjo de las variaciones de la presión atmosférica las que, a temperatura constante, producían alteraciones en la altura de la columna de agua (o del vino).

En 1641, el Gran Duque de Toscana Fernando II ideó un termómetro que era independiente de la presión ambiental consistente en una ampolla de vidrio llena de líquido que estaba unida a un tubo de vidrio recto que tenía marcadas 50 divisiones. Este dispositivo fue perfeccionado en 1709 por el físico alemán Gabriel Daniel Fahrenheit quien en 1714 utilizó mercurio como líquido termométrico y en 1724 estableció la escala que hoy lleva su nombre²⁸. Para hacer esa escala utilizó tres puntos fijos: el de una mezcla frigorífica formada por hielo, cloruro de amonio y cloruro de sodio al cual le asignó temperatura cero; el punto de fusión del hielo, al que le adjudicó temperatura 30, (luego lo llevaría a 32) y la temperatura de la boca de una persona sana a la que le asignó valor 96.

La hoy llamada *escala Celsius* fue publicada por el astrónomo sueco Anders Celsius en 1742 en los Anales de la Real Academia Sueca de Ciencia bajo el título de “Observaciones de dos persistentes grados en un termómetro” y la llamó “escala centígrada” (del latín *centum*: cien y *gradus*: pedaños). En este trabajo le asignó valor 100 al punto del hielo y valor 0 al punto del vapor. En 1745 el naturalista Carl von Linné puso invertir los valores, tal como se los utiliza hoy.

En 1848 William Thomson, luego Barón Kelvin of Largs publicó en el Philosophical Magazine su célebre artículo “*On an Absolute Thermometric Scale founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and calculated from Regnault's Observations*”²⁹ donde estableció lo que hoy conocemos como *escala absoluta de temperaturas*. Esta escala utiliza la misma unidad de intervalo de temperaturas que la Celsius pero su cero, el *cero absoluto*, coincide con el $-273,15$ de la escala Celsius.

²⁶ Una réplica del termoscopio de Galileo puede observarse en la página web:

<http://brunelleschi.imss.fi.it/genscheda.asp?appl=SIM&xsl=catalogo&indice=54&lingua=ENG&chiave=404007>.

²⁷ Drake, S., (1978): *Galileo at Work: His Scientific Biography*. University of Chicago Press, Chicago.

²⁸ Fahrenheit, G. D. *Phil. Trans.*, (London), 33, 78, 1724.

²⁹ Thomson, W., (1882): *Mathematical and Physical Papers*, vol. 1, Cambridge University Press, Cambridge, págs. 100 – 106.

El mismo Thomson y James Prescott Joule, realizaron varios experimentos expandiendo en forma adiabática — es decir, sin intercambiar calor con el medio exterior — distintos gases a través de un tapón poroso. Comprobaron que, si la expansión se inicia por debajo de una cierta temperatura llamada temperatura de inversión, el gas se enfría. Estos experimentos sirvieron de base para que a fines del siglo XIX se hiciesen económicamente rentables procesos en los que se logran temperaturas bajas, del orden de los 70 – 80 K. En 1895; Linde y Hempson desarrollaron el proceso industrial de licuefacción del aire en el cual se alcanzan temperaturas de – 200 °C, en 1902 Claude desarrolló el método que lleva su nombre con el que se alcanzan temperaturas aún menores y en 1906, Heike Kamerlingh Onnes logra condensar el hidrógeno a – 252,5 °C.

El desarrollo de las técnicas de obtención de bajas temperaturas trajo aparejado un incremento notable en el conocimiento de las propiedades de las distintas sustancias, particularmente en los valores de sus capacidades caloríficas molares, coeficientes de conductibilidad térmica, conductividad eléctrica, índices de refracción, etc.

De esta manera con el comienzo del siglo XX surgió una rama muy especializada de la ciencia: la fisicoquímica de las bajas temperaturas la que permitió inferir el llamado “Tercer Principio de la Termodinámica”. Uno de los enunciados de este Principio establece que *es imposible que un sistema alcance un estado estable en el cero absoluto mediante un número finito de operaciones.*

§ 1 – 3. Variables mecánicas y variables no mecánicas

De la gran variedad de coordenadas extensivas e intensivas que pueden establecerse, un gran número de ellas pueden expresarse en última instancia en función de las magnitudes primitivas de la Mecánica: longitud, masa y tiempo. Otras, en cambio, incluyen una coordenada que no puede expresarse en términos mecánicos: la temperatura. Esto permite clasificar a las variables en *mecánicas* y *no mecánicas*, siendo estas últimas las que incluyen en su definición a la variable temperatura.

Son ejemplos de variables mecánicas, la presión, el volumen, la cantidad de movimiento, la velocidad, la energía (en todas sus formas), el momento angular, etc. Como ejemplos de coordenadas no mecánicas podemos citar, la capacidad calorífica, el calor específico, la conductibilidad térmica, etc.

En los textos de Termodinámica se suelen llamar a las variables mecánicas “*variables no termodinámicas*” pero esto puede dar origen a confusión. La presión, por ejemplo, es una típica variable mecánica ya que sus dimensiones son masa/(longitud × tiempo²) y además es una variable de estado en la gran mayoría de los sistemas termodinámicos.

§ 1– 4. El concepto de Energía

Hemos dicho que la Termodinámica estudia aquellos procesos en los que un sistema intercambia *energía* con el medio que lo rodea. De modo que la energía es otra de las coordenadas centrales de

esta disciplina. Sin embargo, una recorrida por los principales libros de la especialidad nos revela que en ellos o no hay una definición de esta variable o se da la definición que corresponde a la *energía mecánica* cuyo defecto principal es que todas las conclusiones derivadas de los principios de la Termodinámica la contradicen.

En los cursos elementales de Mecánica, se define a menudo la energía como “la capacidad para producir trabajo”.³⁰ Enunciada en forma descriptiva, la idea expresada es correcta, pero cuantitativamente esta definición sólo es aplicable a sistemas mecánicos conservativos. En un sistema mecánico no conservativo, — por ejemplo, donde se disipe calor por fricción — el calor liberado no puede convertirse cuantitativamente en trabajo.

Para la Termodinámica, que debe ser aplicada cuantitativamente, esta definición tampoco es buena tanto por la imposibilidad de convertir cuantitativamente en trabajo el calor intercambiado en cualquier proceso como a que el término “trabajo” requiere una definición que sea más precisa que la idea general que ordinariamente transmite³¹.

Desde el punto de vista de la Termodinámica, conviene primero describir *cualitativamente* a la energía como “la capacidad de inducir un cambio en aquello que intrínsecamente se resiste al cambio”³². Esta capacidad representa una combinación de un esfuerzo empleado para vencer la resistencia a un tipo de cambio y la magnitud del cambio producido. Esa combinación describe cualitativamente todas las formas de energía conocidas.

El esfuerzo involucrado se mide *cuantitativamente* por lo que, en Termodinámica, se ha definido como *fuerza impulsora* o *variable impulsora*. Una variable impulsora es una coordenada que tanto causa como controla la dirección del cambio de otra coordenada³³. El valor cuantitativo de este cambio se llama *desplazamiento*. El producto de una variable impulsora y el desplazamiento asociado representa siempre una cantidad de energía, pero en Termodinámica esta cantidad sólo tiene sentido con relación a un sistema específicamente definido.

En un sistema dado suelen haber dos maneras de situar una variable impulsora y el desplazamiento que produce. En una de las formas tanto la variable impulsora como el desplazamiento son coordenadas del sistema y están localizados totalmente dentro de él, de manera que la energía calculada a partir de su producto representa un cambio en la *energía interna* del sistema. Si tanto la variable impulsora como el desplazamiento están situados totalmente en el entorno, la energía calculada es entonces un cambio en la *energía total* del entorno.

³⁰ Esta definición fue dada por Rankine en 1855 en su *Outlines of the Science of Energetics* quien la consideraba una medida de lo que, en 1825, Gaspard Coriolis llamó *trabajo mecánico*.

³¹ En Termodinámica, hay una coordenada que se mide por la “capacidad para producir trabajo”, se llama *exergía*.

³² En esta manera de presentar cualitativamente la energía coincidimos con Thomas W. Leland Jr. expuestos en su *Basic Principles of Classical and Statistical Thermodynamics* aunque disintimos en algunos aspectos de su descripción cuantitativa.

³³ La expresión “fuerza impulsora” está muy arraigada en el vocabulario termodinámico. Pero su empleo puede transmitir la idea que lo que provoca un cambio es siempre una fuerza newtoniana. Como en muchos casos lo que induce el cambio en alguna coordenada de un sistema en una coordenada de otro tipo, es más adecuado el empleo de la expresión “variable impulsora”.

En algunos casos puede ocurrir que el desplazamiento se produzca dentro del sistema pero la variable impulsora sea una variable del entorno aplicada externamente sobre el límite del sistema. Como por definición, el límite del sistema es una región de espesor cero, que no contiene materia, la energía calculada de esta manera no será ni una propiedad del sistema ni del entorno. Por ello, se puede considerar que representa una cantidad de energía *en tránsito* entre ambos.

En toda aplicación cuantitativa de la Termodinámica es de suma importancia hacer una distinción cuidadosa entre cambios de energía dentro de un sistema, en el entorno o la energía en tránsito entre ellos. Esto resalta la necesidad de definir con precisión los límites de todo sistema termodinámico.

§ 1 – 5. Variables impulsoras termodinámicas y no termodinámicas

A fin de explicar la naturaleza de las variables impulsoras, se podría considerar un sistema definido por una única partícula de un fluido simple, ya sea un gas o un líquido. El estado de una partícula única (o de un número reducido de partículas) se suele indicar como *microestado*. Como ya se hemos aclarado, los sistemas formados por una o varias partículas últimas son sistemas no termodinámicos.

En el caso de una partícula única, podría suponerse que la misma es una masa esférica rígida, cuyas variables son todas mecánicas, que no tiene posibilidad de ningún cambio interno y que obedece a la mecánica newtoniana. En el entorno de este sistema monopartícula se encuentran partículas similares de este fluido. Desde el punto de vista newtoniano, la masa de este sistema resiste cualquier cambio en su condición de movimiento. Sólo puede ocurrir un cambio específico si se aplica una fuerza externa que venza la resistencia interna inherente de la masa. Si bien existe atracción y repulsión mutua entre el sistema y las partículas vecinas la condición de equilibrio mecánico permite considerar que el sistema resiste cualquier desplazamiento de una posición en la cual esta atracción y repulsión están balanceadas. Para producir un cambio en esta situación, se debe aplicar, durante un determinado lapso, un vector fuerza dirigida hacia el centro de masa del sistema. Esta fuerza debe ser producida por el entorno de la partícula elegida como sistema. El mecanismo de su generación está dado por la acción de las partículas circundantes en el ejercicio de su atracción o repulsión o mediante la colisión con el sistema. El producto escalar del vector fuerza generado de esta manera y el vector que representa el desplazamiento resultante de la posición del sistema, determina la energía adicionada al sistema. Esa energía resulta en un incremento de la velocidad del sistema y en una variación de la posición del mismo respecto de las partículas circundantes.

Como los desplazamientos que acabamos de mencionar representan cambios en las coordenadas de microestado, definimos al vector fuerza que los produce como *fuerza impulsora del microestado*. De acuerdo con la mecánica newtoniana a esta fuerza aplicada se le opone siempre una fuerza de sentido contrario que representa la resistencia al cambio del sistema. Si bien desde el punto de vista mecánico se pueden ubicar esas a dos fuerzas en cualquier punto a lo largo de su recta de acción común, para describir que hay energía en tránsito conviene pensar en ellas como oponiéndose mutuamente en la frontera del sistema. En cambio, si se las quiere describir como la variación de ener-

gía del sistema, conviene ubicarlas como oponiéndose en el interior del sistema. Una característica importante de las fuerzas impulsoras de microestado es que ellas son verdaderos vectores fuerza en el sentido newtoniano. Este no ocurre en lo que se definen como *fuerzas impulsoras termodinámicas* que son los agentes del cambio de las variables termodinámicas en sistemas multipartículas.

§ 1 – 6. Fuerzas (variables) impulsoras termodinámicas

En contraste con los sistemas monopartículas que comentamos en la Sección anterior, para sistemas termodinámicos — que, como ya se ha mencionado, contienen un número elevado de partículas — usualmente interesan tanto las variaciones de la energía interna como los cambios en la posición y movimiento de todo el sistema. Las variaciones de la energía interna del sistema se deben definir en términos de variables macroscópicas, cada una de las cuales es el resultado colectivo de un enorme número de microestados de todas las partículas del sistema.

La suma vectorial de todas las fuerzas impulsoras de microestado podrá tener un valor igual o distinto de cero. Cuando es cero significa que las partículas individuales están orientadas de manera aleatoria en todas las direcciones posibles. En este caso, puede considerarse que el resultado es de naturaleza completamente escalar.

El efecto acumulativo de todos los cambios inducidos de microestado, produce un cambio completamente escalar en alguna variable del sistema total, como puede ser la presión, la temperatura o el volumen del mismo. Este cambio total es el desplazamiento inducido por la variable impulsora termodinámica.

Debido a que esas variables impulsoras termodinámicas no son necesariamente *vectores fuerza* verdaderos en el sentido newtoniano sino que pueden ser también magnitudes escalares, no siempre estarán balanceadas por otras fuerzas impulsoras que se oponen al cambio. La dirección o el sentido de los desplazamientos producidos por esas variables impulsoras, se realiza estableciendo una diferencia entre el valor de una variable termodinámica en el lado exterior de su frontera y el valor de esa misma variable en algún lugar dentro del sistema. Esa diferencia puede ser de cualquier magnitud, finita o infinitesimal. Cuando esa diferencia es nula no hay cambio neto inducido y no se transfiere energía.

En la Sección anterior, al analizar las fuerzas impulsoras de microestado, se hizo evidente que la fuerza que se debe aplicar o vencer, para provocar un cambio en la posición o en el movimiento de cada una de las partículas de un sistema depende tanto de la naturaleza de las partículas como de su entorno. Si los estados de un sistema formado por una o varias partículas y su entorno permanecen constantes, esto significa que la fuerza necesaria para inducir un cambio es también constante e igual, en módulo, a la resistencia al cambio que ofrece el sistema, sin importar cuántas partículas individuales están presentes en el sistema.

Debido a que cualquier variable impulsora termodinámica en un sistema es el resultado de componer todas las fuerzas impulsoras de microestado, ella debería ser independiente del número de

partículas presentes, siempre y cuando todas ellas tengan el mismo ambiente y las mismas características individuales. Las variables de un sistema que tienen este tipo de independencia del número de partículas presentes son las que hemos llamado *coordenadas intensivas*. Todas las variables impulsoras termodinámicas son coordenadas de este tipo.

El desplazamiento inducido por una variable impulsora termodinámica en un sistema, es la sumatoria de todos cambios en los movimientos y posiciones de todas las partículas del sistema. Consecuentemente, si se altera el número de partículas, — esto es, si cambia solamente el tamaño del sistema — el desplazamiento del conjunto se altera exactamente en la misma proporción. Esto significa que todo el conjunto al que llamamos “desplazamiento” debe ser un cambio en una coordenada termodinámica *extensiva* del sistema.

Si la magnitud de un desplazamiento varía directamente con el tamaño del sistema en el cual ocurre, mientras que la fuerza impulsora no es afectada, el producto de la fuerza impulsora por el desplazamiento debe cambiar directamente con el tamaño del sistema, de manera que *la energía en sí misma es una coordenada extensiva*.

§ 1 – 7. Variables termodinámicas y diferenciales exactas

Una característica importante de las variables termodinámicas de un sistema es que su cambio en cualquier proceso depende de los valores iniciales y finales y no de la manera en que dicho cambio se produjo. Por eso se puede afirmar: Una coordenada de un sistema se dice *función de estado* si su variación depende de las *modificaciones* que sufre y no de sus *transformaciones*. Así, por ejemplo, el volumen de un sistema es función de estado, ya que su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada.

La variación de una función de estado al cabo de una transformación cíclica vale cero ya que el sistema no se modifica.

En cambio, aquellos efectos sobre un sistema cuyas variaciones dependen de la transformación se llaman *funciones de trayectoria*.

Desde el punto de vista matemático, si una coordenada X es función de estado, su variación dX en un proceso infinitesimal es una diferencial exacta. Esto no ocurre con las funciones de trayectoria. Si Y es función de trayectoria su variación en un proceso infinitesimal no es una diferencial exacta y para distinguirla utilizaremos la notación δY

§ 1 – 8. Cómo pueden identificarse las variables impulsoras termodinámicas y los desplazamientos

Para poder identificar empíricamente a una variable impulsora termodinámica basta observar el efecto que produce la diferencia de los valores de una coordenada intensiva a cada lado de una re-

gión de la superficie geométrica que separa a un sistema de su entorno. Si esa diferencia de valores controla tanto la dirección como la velocidad del desplazamiento de una coordenada extensiva del sistema a través de ese lugar, la variable intensiva en cuestión es una variable impulsora termodinámica.

El ejemplo más difundido de cómo identificar a una variable termodinámica y el desplazamiento de una coordenada extensiva que ocasiona, es el de un sistema consistente en una masa gaseosa encerrada en un cilindro provisto de un émbolo móvil como se esquematiza la Figura 1.1. Supongamos que la masa del émbolo es despreciable y que p es la presión externa que actúa sobre el sistema. Supongamos que la frontera original del sistema, representada por la línea continua, se desplace hacia adentro hasta alcanzar la posición indicada en la línea de puntos.

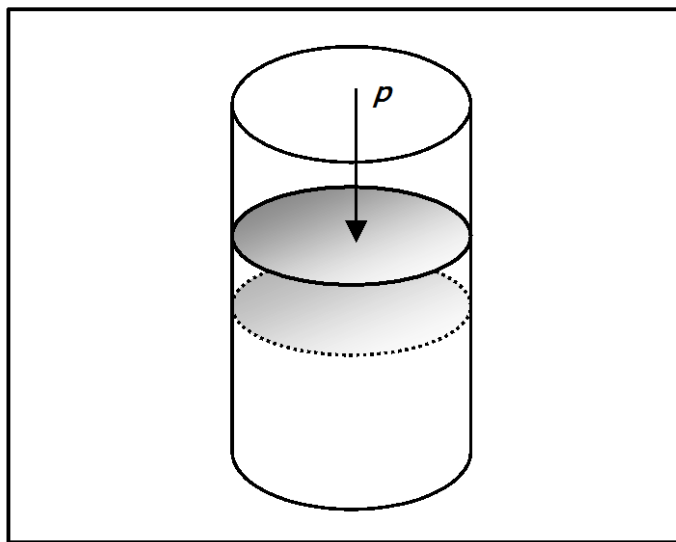


Figura 1.1. Compresión de una masa de gas encerrada en un pistón cuyo émbolo tiene masa despreciable.

Observamos que al producirse el movimiento del émbolo la magnitud del incremento de volumen del entorno es exactamente igual a la disminución del volumen del gas encerrado en el cilindro, es decir, al volumen del sistema. Por lo tanto, podemos decir que la coordenada extensiva que se transfiere a través de esa frontera es el volumen. Cuando la única variable extensiva cuyo cambio se transfiere es el volumen, encontramos, experimentalmente, que la coordenada intensiva que controla tanto la dirección como la velocidad de cambio del volumen a través de esa frontera es la diferencia de presión. Esto nos permite definir a la presión como la variable impulsora termodinámica de esa transformación³⁴.

³⁴ Es importante que en el experimento se transfiera una sola variable extensiva a través de la frontera. Si, por ejemplo, hay una rajadura en el pistón que permite una fuga del fluido a través del mismo puede haber tanto transferencia de volumen como de masa a través de la misma frontera y en este caso observaremos que la disminución de la presión fuera del pistón no necesariamente causará que el volumen del sistema se incremente. Para identificar propiamente una fuerza impulsora debemos siempre examinar la evolución de un solo desplazamiento y un solo tipo de energía característica.

Una vez que se ha identificado un tipo particular de energía atravesando una frontera, la manera en que se la dividirá entre una variable impulsora y un desplazamiento es completamente arbitraria, siempre que la variable impulsora sea una coordenada intensiva y el desplazamiento sea una coordenada extensiva. Por ejemplo, en la ilustración sobre la transferencia de un trabajo mediante la variación de volumen por efecto de una presión, bien podríamos haber llamado desplazamiento a la distancia recorrida por el émbolo y haber considerado como variable impulsora al producto de la presión por el área del émbolo. El producto de la presión por el área de superficie del émbolo es numéricamente igual a la fuerza ejercida sobre el émbolo. De esta manera podríamos haber cambiado las dimensiones de la variable impulsora — en este caso sería una fuerza — y del desplazamiento — que sería una longitud —, pero esto no afectaría ningún cálculo termodinámico.

Esto nos permite enunciar la siguiente generalización:

Si bien la naturaleza física y dimensional de cada variable impulsora termodinámica definida de esta manera es diferente, el producto de cada una de ellas por el desplazamiento a ella asociado siempre mide un tipo característico de energía y debe tener las típicas dimensiones de energía, es decir, de fuerza multiplicada por longitud.

Propiedad Extensiva

Variable impulsora	Dimensiones	Símbolo	Cambio en el desplazamiento	Dimensiones Símbolos
Fuerza		F	longitud	Longitud dl
Presión	(fuerza / área)	P	volumen	(longitud) ³ dV
Temperatura	(<i>K</i> o <i>R</i>)	T	entropía	energía / grado dS
Tensión Superficial	(fuerza / longitud)	γ	área de superficie	(longitud) ² dA
Potenciales Varios:				
gravitacional	(energía/unidad masa)	(<i>h g/g_c</i>)	masa	lbs, kg, etc. dm
eléctrico	(volts)	V	cargas positivas	$v^- Fdn^- + v^+ Fdn^+$
químico	(energía/mol de especie <i>i</i>)	μ_i	número de moles de la especie <i>i</i>	dn_i
electrocinético	(densidad de carga eléctrica × distancia entre cargas)	ζ	potencial x longitud	Vdl

F = Constante de Faraday

v^- = Valencia de un ion negativo (un número negativo)

v^+ = Valencia de un ion positivo (un número positivo)

n^- = número de moles de un ion negativo

n^+ = número de moles de un ion positivo

h = elevación sobre el nivel del mar

g = aceleración gravitacional a la distancia h

g_c = constante gravitacional

Tabla 1 – 1. Variables impulsoras termodinámicas comunes y los desplazamientos de sus coordenadas extensivas asociadas,

En la Tabla 1 – 1 se muestran algunas de las diversas combinaciones variable impulsora — desplazamiento y sus dimensiones. Ellas corresponden a varios tipos de energía que tienen aplicaciones termodinámicas importantes. Cada par representa un cambio en la energía en una región en la que se modifican tanto la variable impulsora como el desplazamiento. El producto también da la energía transportada entre un sistema y su entorno cuando la variable impulsora está localizada en la parte externa de su límite y el desplazamiento se produce dentro del sistema.

§ 1 – 9. Los principios de la Termodinámica

Los estudios termodinámicos se asientan en cuatro enunciados indemostrables de por sí pero que se corroboran a través de sus consecuencias observacionales. Debido a ello se los considera “principios” y no generalizaciones empíricas. Exceptuando el llamado Segundo Principio, que es el tema central de este trabajo, no pretendemos hacer una exposición completa de los mismos, sino dar una idea general de lo que significan. Para ello recurriremos, en la medida de lo posible, a la percepción intuitiva y/o a la experiencia cotidiana.

A partir de los conceptos que expresan los principios de la Termodinámica, daremos una idea somera de “calor” y “trabajo” y de las principales coordenadas termodinámicas.

§1 – 10. El principio cero de la Termodinámica

Habían transcurrido más de 80 años de las primeras formulaciones del Primer y Segundo Principio de la Termodinámica cuando la comunidad termodinámica comenzó a tomar en cuenta un problema subyacente a toda determinación empírica de esta disciplina.

Nuestra experiencia cotidiana nos enseña que si dejamos expuesto a un ambiente templado, un recipiente cerrado conteniendo agua caliente, al cabo de un cierto tiempo el agua tendrá la misma temperatura que el ambiente. Para cerciorarnos de ello, bastaría colocar un termómetro en el interior de recipiente y, al cabo de un tiempo prudencial, usar el mismo termómetro para registrar la temperatura del entorno.

Ya hemos mencionado que la temperatura es una coordenada central de la Termodinámica y no es necesario explayarse mucho para darse cuenta que en toda transferencia de calor entre un sistema y su entorno hay variaciones de temperaturas y que esas variaciones deben registrarse con instrumentos termométricos apropiados. Sin embargo, no existe ningún fundamento teórico que justifique afirmar que la temperatura del agua que registró el termómetro es la misma que la que ese termómetro registró para el entorno.

Esto llevó a que, en 1931, Ralph Howard Fowler enunciara lo que llamamos “Principio Cero de la Termodinámica”:

Dos cuerpos que tienen igual temperatura que un tercero tienen la misma temperatura entre sí

§ 1 – 11. La percepción intuitiva del Primer Principio

El Primer Principio de la Termodinámica es simplemente el principio de la conservación de la energía y la masa. El concepto de conservación ha existido desde la antigüedad, mucho antes de que se pudiera hacer alguna demostración precisa. La mayoría de los filósofos griegos consideraban a la materia como indestructible, si bien sus formas — como las propuestas por Empedocles: tierra, fuego, aire o agua — podían intercambiarse. La situación se tornó confusa en la Edad Media debido a la sensación de que el proceso de combustión realmente “destruía” la materia que se quemaba. Esto fue refutado en 1774 por Lavoisier quien demostró concluyentemente la conservación de la masa en las reacciones químicas.

Los primeros intentos para demostrar la conservación de la energía se le acreditan generalmente a Benjamin Thompson, Conde de Rumford. En 1798, Thompson observó que en el taladrado de los cañones en Baviera se producía mucho calor³⁵. Al inspeccionar el proceso encontró experimentalmente que el calor generado por la fricción continua durante tres horas permitía hervir dieciocho libras de agua. Dado que no se quemaba ningún combustible, estimó que el calor debería ser una vibración producida e intensificada por la fricción mecánica. Al año siguiente Sir Humphrey Davy³⁶ ideó un dispositivo que permitía la fricción de dos trozos de hielo que no estaban directamente en contacto de modo que el supuesto fluido generado por el fuego³⁷ no pudiese transmitirse. No obstante ello, parte del hielo fundió, lo que lo llevó a enunciar que el calor no era algo material sino una vibración.

Entre 1820 y 1840 científicos como Jean-Baptiste Joseph Fourier³⁸ y Nicolas-Léonard Sadi Carnot³⁹ estudiaron el comportamiento del calor en las máquinas de vapor dando el fundamento teórico al funcionamiento de las mismas. Hoy en día Sadi Carnot es considerado el precursor de la Termodinámica. Sin embargo, los trabajos más importantes en la dilucidación de la naturaleza del calor fueron realizados por James Prescott Joule⁴⁰.

Durante más de treinta y cinco años, Joule realizó cuidadosos experimentos. Calentó agua y mercurio por agitación de un sistema de paletas vinculado a un sistema que permitía medir el trabajo mecánico de esa agitación, midió el calor producido por acción de una corriente eléctrica, calentó

³⁵ **Benjamin Thompson, Count Rumford**: “Heat is a Form of Motion: An Experiment in Boring Cannon”. *Philosophical Transactions* (vol. 88), 1798.

³⁶ **Humphry Davy**: “An Essay on Heat, Light, and the Combinations of Light” en *Contributions to Physical and Medical Knowledge, Principally from the West of England*, ed. Beddoes, 1799, en (1935) *A Source Book in Physics*. William Francis Magie, ed. McGraw-Hill. New York.

³⁷ Ese supuesto fluido se llamaba *calórico* y su existencia fue propuesta por Antoine Laurent de Lavoisier en 1783.

³⁸ **Fourier J. B. J., (1822)**: *Théorie analytique de la chaleur*, Firmin Didot, Paris.

³⁹ **Sadi Carnot N. L., (1824)**: *Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu*, Chez Bachelier Libraire, Paris.

⁴⁰ **James Prescott Joule**: “On the heat evolved by metallic conductors of electricity” *Philosophical Magazine*, 19, 260; 1841 y “On the mechanical equivalent of heat” *Brit. Assoc. Rep. trans. Chemical Sect.* p. 31, leída en The British Association en Cambridge, Junio de 1845.

aire ejerciendo un trabajo de compresión y otros ensayos. En todos ellos calculó cuánto trabajo se había realizado con el sistema y cuánto calor se había producido. Como resultado experimental encontró que una cantidad determinada de trabajo, cualquiera sea su naturaleza, produce siempre un equivalente en calor. La relación entre el trabajo realizado y el calor producido se llama *equivalente mecánico del calor*. Como el trabajo se podía convertir en calor, consideró a este último como una forma de lo que hoy llamamos *energía*⁴¹. Dado que la electricidad, el magnetismo y el movimiento pueden generar trabajo, se los consideró también formas de energía. Esto llevaría a Julius Robert Mayer⁴², en 1842, a establecer la equivalencia entre calor y trabajo propiciando que ambos son manifestaciones diferentes de la energía. Cinco años más tarde Hermann von Helmholtz⁴³ enunciaría la que hoy llamamos *Ley de la conservación de la energía* que, en términos modernos, se expresa: “Es posible cambiar la forma de la energía pero no se la puede crear ni destruir” y que constituye el enunciado más general del Primer Principio de la Termodinámica.

La equivalencia entre el calor Q y el trabajo W que un sistema intercambia en una transformación cíclica puede expresarse matemáticamente como

$$Q - W = 0$$

En tanto ambas cantidades se expresen en las mismas unidades. Para una transformación abierta, el intercambio de calor y/o trabajo puede modificar la energía interna U del sistema. Esto puede representarse como

$$Q - W = \Delta U$$

ecuación que constituye la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica. Para una transformación infinitesimal es

$$\delta Q - \delta W = dU$$

Hoy en día, se puede demostrar que la masa y la energía pueden ser mutuamente intercambiables. Luego, la conservación de la masa y la conservación de la energía podrían combinarse en una ley única la que — por lo que conocemos hasta ahora — parece tener validez universal. Sin embargo, dada la magnitud de las energías involucradas en los cambios de estados termodinámicos los cambios de masas que los acompañan son despreciables, de modo que la masa y la energía se consideran siempre conservadas en forma separada.

⁴¹ En esa época, a lo que hoy indicamos con energía se lo llamaba genéricamente *fuerzas*.

⁴² **Mayer, Julius Robert:** *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 43, 233 (1842).

⁴³ **von Helmholtz H.L.F. (1847):** *Über die Erhaltung der Kraft: Eine physikalische Abhandlung*, Reimer, Berlin.

§ 1 – 12. El Segundo Principio como experiencia común

El Segundo Principio es también un concepto que es parte de la experiencia humana cotidiana. En nuestra percepción intuitiva, reconocemos que ciertos cambios se producen espontáneamente. Los procesos vitales, la caída de los cuerpos, la mezcla de gases, la difusión de un soluto en una solución desde una zona de mayor concentración a una de menor concentración, la expansión de un gas contra el vacío, etc. ocurren en un sentido único. Esto permite suponer, y así se corrobora en los procesos físicos, que esta unicidad de la dirección del cambio debe ser resultante de la acción de una variable impulsora termodinámica particular.

Una transformación típica que se presenta con frecuencia es la transferencia de calor de un sistema a otro debida a una diferencia entre sus temperaturas. De acuerdo con nuestra experiencia primaria, lo que en este caso es diferente para cada sistema es el “grado de caliente al tacto”. La observación indica que cuando esta diferencia de temperaturas es grande la velocidad de cambio de sus temperaturas es mayor que cuando es esa diferencia es pequeña y que cuando los dos sistemas alcanzan la misma temperatura no se observan más cambios. Consecuentemente se puede identificar a la temperatura como la variable impulsora que provoca la transferencia de ese algo que llamamos “calor”.

No se requiere mucho conocimiento teórico para saber que si se ponen en contacto dos cuerpos que no cambian su naturaleza por ese contacto, ni modifican sus estructuras cristalinas o sus modos de agregación, el más frío de ellos se tornará más caliente y el caliente se tornará frío, pero nunca se observará lo opuesto. La dirección es siempre la misma a menos que se efectúe algún trabajo sobre ese sistema, por ejemplo, mediante un refrigerador o permitiendo alguna transferencia de energía entre los objetos y sus entornos.

Cuando esta unicidad de la dirección de ciertos procesos se intenta expresar de manera más general — que incluya todos los tipos de variables impulsoras, las cantidades de ellas que se modifican y los desplazamientos que producen — el enunciado se convierte en el Segundo Principio de la Termodinámica. Este es un concepto que no está contenido de manera alguna en el Primer Principio sino que involucra un requerimiento completamente nuevo. Tanto en el ejemplo del flujo de calor, como en de cualquier otra magnitud, un flujo en la dirección equivocada no violaría necesariamente la conservación de la energía o de la masa.

El Segundo Principio de la Termodinámica ha sido enunciado de diversas formas y en la tercera parte de este trabajo nos dedicaremos a analizar sus enunciados más relevantes. Por ahora adelantaremos que algunos enunciados se refieren a la imposibilidad de convertir completamente el calor en trabajo mediante el empleo de máquinas térmicas⁴⁴ otros están relacionados con la imposibilidad de que el calor fluya espontáneamente de un cuerpo a otro que esté a mayor temperatura, otros tratan de cuantificar la irreversibilidad de las transformaciones espontáneas y otros tratan de establecer enunciados de validez universal que prescindan de cualquier referencia a casos particulares, como ser, los problemas de ingeniería o de transferencia de calor.

⁴⁴ Entendiendo como máquina térmica a toda máquina que operando cíclicamente intercambia calor y trabajo con su entorno.

§ 1 - 13. Calor y energía térmica

Hemos dicho que la Termodinámica se ocupa de aquellos procesos en los cuales un sistema intercambia calor y/o trabajo con el medio que lo rodea. En las secciones anteriores hemos empleado el término “*calor*” en forma intuitiva. En esta sección queremos precisar un poco más el significado de este término que ha tenido distintas interpretaciones y que, aún hoy, es objeto de ciertas controversias teóricas.

La observación permite afirmar que al poner en contacto cuerpos que se encuentran a distinta temperatura se producen modificaciones en algunas de sus coordenadas extensivas. Las modificaciones que se producen por la interacción de cuerpos o sistemas que están a distintas temperaturas pueden dar, como resultado final, la producción de una cierta cantidad de energía. La pregunta que surge es: ¿cuál es la naturaleza de la energía transferida entre los objetos que difieren en sus temperaturas?

Hoy en día, se acepta llamar “calor” a la energía transferida en virtud de una diferencia de temperaturas. Pero no siempre ha sido así. Hasta principios del siglo XIX, el calor fue considerado una suerte de gas muy tenue que podía fluir de una región a otra⁴⁵.

El concepto de calor se interpreta hoy en día de dos maneras diferentes. Una de ellas es considerarlo como una forma particular de energía, la otra como un *método* de transferencia de energía.

En Termodinámica es más común definir el calor como una forma de energía en tránsito entre un sistema y su entorno. Esa energía se transfiere por una diferencia de temperaturas a cada lado del límite entre ellos. La idea de que el calor es “algo” que se transfiere es esencial para las modernas aplicaciones cuantitativas de la Termodinámica.

Por convención el calor que cruza el límite desde el entorno hacia el interior del sistema es considerado una cantidad positiva, mientras que el calor que cruza el límite en una dirección desde el sistema hacia el entorno se considera siempre una cantidad negativa. Es esencial que esta convención de signos pueda ser seguida en forma consistente.

Una definición usual es la siguiente:

Calor es aquella energía en tránsito que se transfiere a través de la superficie de un sistema, durante una transformación, en virtud de una diferencia de temperaturas entre el sistema y su medio exterior en el sentido de las temperaturas decrecientes.

De acuerdo con su definición, el calor nunca existe dentro de un sistema o dentro de su entorno y no puede ser considerado como una propiedad de ellos⁴⁶, él existe sólo en el espesor cero de la

⁴⁵ Si bien hoy en día entendemos que la transferencia de calor no involucra ninguna clase de fluido, seguimos hablando del flujo de calor como si realmente lo fuera.

superficie límite que los separa. Esta definición ratifica porque es tan importante que se especifiquen claramente el sistema y sus límites. Sin especificar esto el calor en sí mismo es indefinido. El valor numérico de una cantidad de calor y su signo dependen de cómo hayan sido elegidos el sistema y sus límites. A través de una interfase encerrada en *el interior* de un sistema puede haber transferencia de energía pero el calor transferido es cero.

La definición de calor que hemos dado hace una distinción importante entre el calor en sí mismo y los efectos producidos en un sistema cuando se transfiere calor a través de la superficie que lo separa del entorno. Esos efectos dentro de un sistema se miden por lo que se llama “energía térmica”, que es una parte de la energía interna total del sistema. Esta energía térmica es también energía que se transfiere en virtud de una diferencia de temperaturas, pero esta diferencia ocurre entre regiones distintas *dentro* del sistema y se torna en calor sólo en el límite del sistema.

La razón para esta distinción cuidadosa es que, si bien calor y energía térmica son cualitativamente similares no son siempre cuantitativamente iguales. La energía térmica puede ser incrementada en un sistema no sólo por transferir calor hacia su interior, sino también por la energía ingresada mediante diferentes clases de trabajo hechos sobre el sistema. No hay manera de detectar diferencias cualitativas en la energía térmica resultante de cualquiera de esas fuentes. Por ejemplo, la aplicación de trabajo en la forma de una agitación violenta puede producir un efecto en un sistema que es indistinguible del producido por una transferencia directa de calor a su interior desde una fuente a temperatura mayor.

Muchos autores contemporáneos consideran que existen dos únicas formas de energía: energía cinética (ya sea de traslación, rotación o vibración) y energía potencial (eléctrica, magnética, gravitacional, superficial, etc.). Mientras que la energía potencial que posee un sistema se debe principalmente a factores externos, por ejemplo, su ubicación en un campo eléctrico, magnético, gravitacional, etc. existe una forma de energía que depende fundamentalmente de la constitución del sistema y es la que puede intercambiarse con su medio exterior a través de un reordenamiento interno de sus átomos, moléculas o iones. Este tipo de energía es energía química y difiere bastante de las formas tradicionales de energía potencial. Mientras que las distintas formas de energía potencial se suponen “acumuladas” en el sistema, el calor (y, como veremos más adelante, las distintas formas de trabajo) no está “contenido” en el sistema. Es por ello, que muchos autores se refieren al calor no como una “forma de energía” sino como un “método de transferencia de energía”⁴⁷.

A lo largo de este trabajo, emplearemos a menudo el término “*f fuente térmica*” o su equivalente “*reservorio de calor*” para designar a un dispositivo — que se encuentra en el medio exterior del sistema en estudio — que tiene una capacidad calorífica tan grande que el calor que cede o absorbe

⁴⁶ Algunas terminologías ampliamente difundidas usan frases tales como “contenido calórico”, “calor específico”, o “capacidad calorífica” para referirse a algunas variables de un sistema. Este uso es tan común que no hay manera de cambiarlo, pero la palabra “calor” debería ser rigurosamente reservada sólo para la definición dada aquí y no para representar algo contenido dentro de un sistema o alguna propiedad de él.

⁴⁷ Ver, por ejemplo, **Atkins, P. W. (1984):** *The Second Law, Energy, Chaos and Form*, W.H. Freeman & Co, New York, páginas 23 – 24.

del sistema con el que interactúa produce una variación de su temperatura tan ínfima que no alcanza a ser registrada por los detectores de temperaturas más precisos que se disponen.

Una *máquina térmica* es un dispositivo que opera cíclicamente tomando calor de una fuente térmica llamada *manantial*, transforma parte del calor en trabajo y cede el resto a una fuente térmica que está a temperatura menor, llamada *refrigerante*. Hay máquinas cuyo funcionamiento es opuesto al que acabamos de comentar. El ejemplo más común de la vida cotidiana es el refrigerador. En este tipo de máquinas, llamadas máquinas refrigerantes, se insume trabajo para bombear calor de una fuente en contacto con el sistema y se entrega calor a una fuente que está a mayor temperatura. En este caso la fuente que suministra calor a baja temperatura al sistema se llama “bomba de calor”.

§ 1 – 14. Entropía

La entropía es un término que no sólo se emplea en Termodinámica sino que es utilizado por otras disciplinas (teoría de la información, cosmología, etc.). Introducido por Clausius en 1865, se lo suele emplear tanto como una “medida” del desorden de un sistema como indicador de la espontaneidad de los procesos o como “medida” de la ignorancia de las características de un sistema o de un proceso.

Como hemos indicado en la Tabla 1 – 1, la entropía es el nombre dado a una coordenada extensiva cuya variación multiplicada por la temperatura a la cual se produce tiene las dimensiones de una cantidad de energía térmica.

En Termodinámica Clásica no hay necesidad de dar ninguna descripción física de esta variable ni en términos macroscópicos ni en términos de comportamiento molecular. Un cambio en la entropía se define como una cantidad de calor dividida por la fuerza impulsora temperatura que la propule cuando el proceso se lleva a cabo bajo determinada modalidad⁴⁸. Dado que el calor es una propiedad extensiva y la temperatura en una variable intensiva resulta que la entropía debe ser una coordenada extensiva. La entropía es una coordenada termodinámica *de los sistemas* que se mide dividiendo un *efecto exterior* al sistema (el calor intercambiado) por la temperatura a la cual se intercambia. Pero es importante remarcar que, para el cálculo de las variaciones de entropía producidas de esta manera, la temperatura transportante es la temperatura del exterior o del lado externo de la frontera del sistema.

También es importante tener en cuenta que la variación de entropía de un sistema producida por la transferencia de calor a través de la frontera puede ser sólo una parte del cambio total de entropía ya que los cambios en los modos de agregación, de estructura cristalina o las transformaciones químicas pueden provocar variaciones de entropía en los cuales no necesariamente haya transferencia de calor.

⁴⁸ En la tercera parte de este trabajo detallaremos la manera en que deben efectuarse esos procesos para que la definición sea válida.

§ 1 – 15. Trabajo

La producción de trabajo es el efecto exterior más comúnmente buscado en los procesos termodinámicos. Desde una pila alcalina hasta una central termoeléctrica tienen por objetivo la producción de algún tipo de trabajo.

Ya hemos mencionado que el trabajo es una forma de energía y, al igual que el calor, el “trabajo” como forma de energía debe ser considerado sólo como un tipo de energía en tránsito a través de una frontera bien definida y de espesor cero de un sistema. Consecuentemente, al igual que el calor el trabajo no es una coordenada del sistema o alguna cantidad contenida dentro de él. Mientras que el calor es energía conducida a través de esta frontera del sistema por una diferencia en las temperaturas, el trabajo es energía conducida a través de esa frontera por diferencias de otras variables impulsoras a ambos lados de la misma. De acuerdo con la clase de variable impulsora y del cambio en la propiedad extensiva que la acompaña se identifican varias clases de trabajo. Sin embargo, la experiencia prueba que cantidades iguales de clases distintas de trabajo que atraviesan la frontera producen la misma variación en la energía mecánica total de un cuerpo ubicado en el lado exterior de la frontera. Sobre esta base se utiliza la siguiente definición

Trabajo es aquella energía en tránsito⁴⁹ que fluye a través de la frontera de un sistema, durante una transformación y que puede utilizarse por completo para modificar la energía mecánica de un cuerpo en el medio exterior.

El trabajo se mide cuantitativamente de la misma manera que el calor. Cualquier variable impulsora distinta a la temperatura, ubicada fuera del sistema sobre su límite se multiplica por el cambio de una variable extensiva que produce dentro del sistema. Esa variable extensiva es transportada a través del límite en respuesta a esa fuerza impulsora. El resultado es el valor numérico del trabajo asociado con ese sistema y con esa variable impulsora. Así, por ejemplo, si la variable intensiva sobre el lado exterior del límite, es una presión constante p y si, como consecuencia de esa variable impulsora, en el interior del sistema se produce una cierta variación de volumen (coordenada extensiva), el valor numérico del trabajo asociado a esa transformación se obtiene multiplicando el módulo de la presión por la variación de volumen.

Puede ocurrir que al variar una coordenada intensiva *del sistema* esta actúe como variable impulsora y se produzca una modificación en otra variable extensiva *del sistema*. En estos casos el producto de esa fuerza impulsora por la variación de la coordenada extensiva mide la variación de una forma de *energía interna* en el sistema pero no el trabajo o el calor.

Convencionalmente a la cantidad de trabajo se le adjudica signo positivo cuando es realizado por el sistema sobre el entorno y se verifica el cruce de energía a través de la frontera en una dirección que va desde el sistema hacia el entorno. Al transporte de energía en la dirección opuesta, o sea, cuando se hace trabajo desde el entorno hacia el sistema, se le adjudica signo negativo. Resulta complicado que el signo dado a la energía transferida como trabajo sea opuesto al que se le da a la

⁴⁹ Al igual que el calor, se suele considerar que el trabajo no es una “forma de energía” sino un “método de transferencia de energía”.

energía transferida en la misma dirección como calor, pero la tradición ha establecido esta convención y es importante que sea seguida consistentemente. Al igual que el calor, tanto el valor absoluto como el signo de lo que se llama trabajo dependen enteramente de cómo se especifica el sistema.

En la Tabla 1 – 1, hemos detallado algunas fuerzas impulsoras termodinámicas y sus desplazamientos característicos que dan lugar a las distintas formas de trabajo.

§ 1 – 16. La entalpía

Una variable termodinámica muy útil es la llamada “entalpía”. Esta resulta de combinar de una manera particular tres variables del sistema: la energía interna (U), la presión (p) y el volumen (V). Simbolizando a la entalpía mediante la letra H su definición es $H = U + pV$.

La utilidad de esta coordenada resulta del hecho que su variación puede evaluarse por la cantidad de calor que, a presión constante, atraviesa la frontera del sistema. Si representamos por Q_p el calor que atraviesa la frontera a presión constante, es $\Delta H = Q_p$. De esta manera, a partir de determinaciones calorimétricas y midiendo presiones y volúmenes podemos evaluar la variación de entalpía, y por ende la variación de energía interna de un sistema que experimenta una transformación dada.

De la definición de entalpía observamos que tiene las dimensiones de una energía y, por lo tanto, es una variable extensiva.

Generalmente, los cambios termodinámicos asociados a los cambios de fase se tabulan a presión constante. En estos casos, el cociente entre la variación de entalpía y la temperatura de transición mide la variación de otra propiedad del sistema, su *entropía*, asociada a dicho cambio.

§ 1 - 17. La función de trabajo y la función energía libre

Durante la segunda mitad del siglo XIX los científicos trataron de encontrar alguna variable termodinámica que fuera indicadora “*a priori*” de la factibilidad de ocurrencia de determinados procesos. En esa búsqueda Helmholtz encontró una combinación de variables termodinámicas *del sistema* con un efecto del (o sobre el) *medio exterior*, el trabajo entregado o absorbido por el sistema operando en determinadas condiciones. A esa variable termodinámica se la llama “*función de trabajo*” o “*energía libre de Helmholtz*” y se la simboliza con la letra A . Su definición es $A = U - TS$, donde S es la entropía. Su utilidad radica en que su disminución en cualquier proceso isotérmico e isométrico viene medida por el trabajo que puede atravesar la frontera del sistema en forma reversible a la misma temperatura durante dicho proceso. Si llamamos $W_{T,V}$ al trabajo isotérmico e isométrico que puede atravesar reversiblemente la frontera del sistema. Es $-\Delta A = W_{T,V}$.

De esta manera, calculando el trabajo (de expansión, eléctrico, magnético, etc.) que un sistema puede intercambiar *reversiblemente* con su entorno a volumen y temperatura constante podemos

evaluar la variación de la función de trabajo, cuando este experimenta una transformación reversible.

De la definición de función de trabajo observamos que tiene las dimensiones de una energía y, por lo tanto, es una variable extensiva.

En 1878, Gibbs propuso una función termodinámica de estado que resulta también de combinar tres variables. Su definición es $G = H - TS$ y se la llama “energía libre” o “energía libre de Gibbs”. Su disminución en cualquier proceso isotérmico e isobárico, que no implique variaciones de volumen del sistema, viene medida por el trabajo que puede atravesar la frontera del sistema en forma reversible durante dicho proceso. Si llamamos W'_{pT} al trabajo isotérmico e isobárico (que no implique variaciones de volumen del sistema) que puede atravesar reversiblemente la frontera del sistema, es $-\Delta G = W'_{pT}$. W'_{pT} se suele llamar “trabajo útil”, para diferenciarlo del trabajo de expansión.

Se puede demostrar que

En todo proceso isotérmico e isobárico que ocurre en un sistema cerrado, la energía libre es un mínimo si el sistema está en equilibrio. Las transformaciones que a presión y temperatura constantes ocurren espontáneamente, van acompañadas por una disminución de la energía libre.

Para una transformación infinitesimal, esto se representa por $dG_{p,T} \leq 0$, donde el signo = implica equilibrio termodinámico y el signo < indica ocurrencia espontánea.

La gran mayoría de los procesos físicos y químicos que ocurren en sistemas cerrados son isotérmicos e isobáricos. De aquí que

$dG_{p,T} < 0$ suministra el criterio más general para predecir la ocurrencia o no de una transformación espontánea en un sistema cerrado.

Las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la energía libre se llaman *endergónicas* y las que ocurren con disminución de energía libre se llaman *exergónicas*.

Para transformaciones finitas en sistemas cerrados se verifica que $\Delta G_{p,T} \leq 0$. El valor cero corresponde a la situación de equilibrio termodinámico mientras que los valores negativos corresponden a procesos que ocurren espontáneamente a presión y temperatura constante. Si para un proceso dado que se supone ocurre a una presión y temperatura constantes la variación de energía libre calculada es mayor que cero, dicho proceso no ocurrirá espontáneamente en las condiciones impuestas sino que requerirá del suministro de energía desde el medio exterior.

De la definición de energía libre observamos que tiene las dimensiones de una energía y, por lo tanto, es una variable extensiva.

En muchos textos de Termodinámica se suele afirmar que el criterio para establecer que en un sistema cerrado ocurra un proceso espontáneo a presión y temperatura constantes es que su entropía aumente. En la tercera parte de nuestro trabajo demostraremos con ejemplos concretos que este cri-

terio no siempre es válido. En cambio, que la energía libre disminuya en procesos isotérmicos e isobaricos es un criterio *siempre* válido.

§ 1 – 18. Transporte de energía por transferencia de masa. El potencial químico

El criterio de ocurrencia espontánea a presión y temperatura constante dado en la sección anterior es aplicable a sistemas *cerrados*. Pero son mucho más numerosos los procesos termodinámicos que ocurren en sistemas abiertos. Los llamados “sistemas abiertos” son aquellos que, además de intercambiar energía, pueden intercambiar materia con su entorno. Es decir, en estos sistemas se puede verificar una transferencia de masa a través de la frontera.

Para sistemas abiertos, también existe un criterio que permite predecir la ocurrencia o no de determinados procesos o si el sistema permanece en equilibrio bajo determinadas condiciones.

Tanto si la masa transportada lo es desde o hacia el sistema, esa masa modificará la energía interna del sistema. Por ello, para procesos que involucran transporte de masa, se define una variable impulsora termodinámica intensiva responsable en forma específica del cambio *total* de energía que acompaña a esa transferencia de una región a otra. La fuerza impulsora se define, simplemente, como una derivada parcial que represente la variación de la energía libre de una región respecto al incremento del número de moles de una especie particular en esa región cuando la temperatura, la presión y los números de moles de los demás componentes permanecen inalterados. Esta derivada parcial es una propiedad intensiva importante llamada *potencial químico* o *energía libre molar parcial*. El potencial químico se simboliza mediante la letra griega μ . De la definición se tiene

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots}$$

donde n_A, n_B, \dots son los números de moles de los otros componentes A, B, \dots presentes en el sistema.

Debido a su definición, el potencial químico es una variable *intensiva*.

En Física elemental, la energía por unidad de masa, por mol o por partícula involucrada en mover la masa, el mol o la partícula de una región a otra se define generalmente como un potencial. La Tabla 1 – 1 muestra algunos tipos de potenciales (fuerzas impulsoras) que son importantes en aplicaciones termodinámicas. En consecuencia, un potencial puede ser siempre considerado como una variable impulsora por unidad de variación de masa. El potencial químico es una variable impulsora de este tipo. Físicamente la variable impulsora representada por el potencial químico resulta de las mismas acciones moleculares que dan lugar a la presión parcial de vapor en un líquido o la presión parcial en un gas. Cada una de ellas es capaz de expulsar moléculas de un determinado tipo fuera de la fase multicomponente.

Dentro de un sistema, el cambio de energía libre que se produce debido a la variación en el número de moles de un componente dado, puede ser ahora definido como un tipo de trabajo resultante de

que una variable impulsora, — el potencial químico — tiene valores diferentes en el sistema y en sus alrededores. A fin de evaluar cuantitativamente el trabajo de la variable impulsora potencial químico es necesario, en primer término, establecer los límites de un sistema. Ese trabajo estará definido como el producto del potencial químico de un componente fuera del sistema, — en su límite exterior — y el cambio en el número de moles de este componente dentro del sistema.

Por su definición, el potencial químico es una variable impulsora para el cambio del número de moles de una especie particular en un sistema. Si un sistema está formado por una sola especie en contacto con el medio exterior, habrá un flujo de masa en tanto y en cuanto los potenciales químicos a ambos lados de la frontera sean distintos. En cambio, si el potencial químico de la misma especie a ambos lados de la frontera del sistema tiene el mismo valor, las variables impulsoras se anulan y cesa el flujo macroscópico de materia. Por ejemplo, si tenemos agua en contacto con aire cuya humedad relativa sea del 50%, fluirá vapor desde el líquido hacia el aire. Pero cuando el aire está saturado de vapor, no se detectará ninguna vaporización de agua, ya que en ese estado el potencial químico del agua es el mismo en ambas fases.

Generalizando,

Si un sistema está constituido por un componente en varias fases, la condición de equilibrio será que el potencial químico tenga el mismo valor en cada fase. Si el sistema está constituido por varios componentes distribuidos en varias fases, será también condición de equilibrio que el potencial químico de cada componente tenga el mismo valor en todas las fases.

Si, a una determinada temperatura y presión, en el límite exterior a un sistema el potencial químico de un componente es mayor que el potencial químico de ese componente en el interior, habrá una transferencia espontánea de masa de ese componente hacia el interior del sistema. Recíprocamente si el potencial químico de un componente en el sistema es mayor que el correspondiente en el exterior habrá transferencia de cierta masa de ese componente hacia el entorno.

Esas transferencias cesarán cuando los potenciales químicos de la especie considerada sean iguales a ambos lados de la frontera del sistema.

De aquí se infiere que este es el criterio más general de ocurrencia espontánea o de equilibrio para sistemas *abiertos* en procesos isobáricos e isotérmicos. En cambio, tal como demostraremos en la tercera parte de este trabajo, el aumento de entropía asociado a tales procesos no siempre es un criterio válido de espontaneidad.

§ 1 - 19. Transferencia total de energía

Calor y trabajo no son las únicas energías de transición entre un sistema y su entorno. También hay energía conducida por transportadores no termodinámicos de naturaleza variada. Entre ellos podemos mencionar: energía calorífica radiante, rayos X, radiación gamma, partículas nucleares, rayos cósmicos, vibración sonora, etc. La energía de este tipo no se considera usualmente ni como calor ni como trabajo y debe ser evaluada separadamente en el sistema en el cual está involucrada,

pero conjuntamente con el calor y el trabajo engloban toda la energía de transición entre un sistema y su entorno como única manera de que las leyes de la Termodinámica puedan relacionar esa energía transportada con cambios en las propiedades dentro del sistema.

II. QUIÉN ES QUIÉN EN TERMODINÁMICA

§ 2 – 1. Introducción.

La Termodinámica es una disciplina caracterizada por una propuesta puramente empírica (a menudo llamada “fenomenológica”) que evita suposiciones especulativas acerca de la constitución microscópica o de la dinámica de los sistemas considerados. En lugar de ello, un sistema termodinámico es visto como una “caja negra” que intercambia calor y/o trabajo con el medio que la rodea.

Resulta evidente que el desarrollo de esta disciplina no podía llevarse a cabo en el contexto de la teoría del *flogisto* propuesta por Johan Joachim Becher⁵⁰ y popularizada varios años después por Goerg Ernst Stahl⁵¹ y que tuviera vigencia durante más de un siglo. Ninguna construcción termodinámica empírica podría haberse hecho sobre la base de que el flogisto era una suerte de gas con masa negativa.

Newton careció de una idea clara acerca de la naturaleza del calor y evitó cuidadosamente hacer algún análisis acerca del calor generado por fricción en los sistemas no conservativos.

En 1799, el conde Rumford realizó un experimento que contradice la teoría propuesta por Lavoisier, quien consideraba al *calórico*, como fluido imponderable e indestructible. Pero el trabajo de Rumford fue desdeñado por ser un mercenario y no un científico, al punto que los únicos comentarios que se suscitaron en la comunidad científica de principios del siglo XIX fue su casamiento con la viuda de Lavoisier y su posterior divorcio.

Los trabajos de Sadi-Carnot de 1824, tampoco podían dar lugar a una teoría termodinámica pues a la fecha de su publicación él estaba imbuido en la teoría del calórico de Lavoisier. Si el calórico es indestructible, nunca podría extinguirse y no sería el nexo causal de la creación de trabajo mecánico. Carnot falleció en 1832, pero sus notas póstumas, en las que reviendo su concepción del calor hacía referencia a la posible equivalencia entre calor y trabajo, — equivalencia que es la base de los principios de la Termodinámica — recién se conocieron ¡en 1878!

Podríamos dar otros ejemplos de cómo la inserción en el tiempo de los científicos que de una manera u otra contribuyeron al desarrollo de la Termodinámica, — y en particular del Segundo Principio — impidieron o lograron que esta disciplina se fuera afianzando. Por ello consideramos necesario incluir en esta parte del trabajo una breve reseña sobre los personajes que hicieron contribuciones de importancia a la Termodinámica.

⁵⁰ **Becher, J. J., (1669):** *Physcae subterrae*, Johann David Zunner, Frankfurt.

⁵¹ **Stahl, G. E., (1723):** *Fundamenta Chymiae dogmaticae & experimentalis*, Wolfgang M. Endter, Nuremberg.

En una disciplina fenomenológica como la Termodinámica, se suelen obtener, por vía inductiva, un cierto número de enunciados principales (*Hauptsätze*), como ser, principios empíricos formulados genéricamente que niegan la posibilidad de ciertos fenómenos concebibles, en particular, varias clases de movimiento perpetuo. Estos enunciados se aceptan “*a priori*” y a partir de ellos, se derivan leyes cuyas consecuencias observacionales son sujetas a la experimentación. De esta forma se construye una disciplina autónoma independizada de la Física. Este es el abordaje teórico llevada a cabo por Nicolas Sadi-Carnot, Rudolf Clausius, William Thomson y Max Planck y, con algunas diferencias, también por Josiah Williard Gibbs⁵² y Constantin Carathéodory.

Otros autores consideran que la Termodinámica es un capítulo de la Física y que Segundo Principio es un mero complemento de la Teoría Cinética de los Gases o de la Mecánica Estadística.

Muchos científicos, que se han destacado en otras ramas de la Ciencia, se han ocupado en algún momento de la Termodinámica. Albert Einstein estaba convencido que la Termodinámica es la única teoría física universal que nunca será derribada. Él recomendaba este comentario “para la atención especial de aquellos que son escépticos en principio”. Al respecto escribió:⁵³

Una teoría resulta más impresionante mientras más simples sean sus premisas, más diversos sean los objetos a que se refiere y más extenso sea su campo de aplicación. De ahí la profunda impresión que la Termodinámica clásica ha hecho en mí. Constituye la única teoría física de contenido universal que, dentro de los límites de aplicación de sus conceptos básicos, estoy convencido de que nunca será desplazada.

También dedicaron parte de su trabajo a la Termodinámica Erwin Schrödinger, Max Born, Arnold Sommerfeld, Wolfgang Pauli, Subrahmanyan Chandrasekhar y Arthur Strong Wightman. Max Planck⁵⁴, en particular relataba:

“Mi mente absorbió con avidez la primera ley, como si fuera una revelación evangélica (wie eine Heilsbotschaft), que supe que tenía validez absoluta, universal, independientemente de todas las acciones humanas: el principio de la conservación de la energía.”

“... el único camino que me quedaba para saciar mi sed de conocimientos científicos avanzados era leer por mi cuenta los temas que me interesaban, los cuales, por supuesto, eran aquellos relacionados con el principio de la energía. Un día tropecé con los tratados de Rudolf Clausius, cuyo lúcido estilo y brillante claridad de razonar provocaron en mí una enorme impresión, y me vi absorbido por sus artículos con un entusiasmo siempre creciente.”

Una veneración similar está expresada en la famosa cita de Arthur Stanley Eddington⁵⁵:

⁵² Gibbs hizo una tarea valiosísima para vincular la mecánica estadística con la Termodinámica. Pero hizo particular hincapié que eso sólo era una correlación entre las ecuaciones de ambas disciplinas.

⁵³ **Einstein, A., (1948):** “Autobiographical notes”, en P.A. Schilpp, ed., *The Einstein Philosopher Scientist*, La Salle., Open Court, Pág. 33.

⁵⁴ **Planck, M., (1948):** *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, J.A. Barth, Leipzig, Pág. 5, 7.

“La ley de que la entropía siempre aumenta — la Segunda Ley de la Termodinámica — mantiene, pienso, la posición suprema entre las leyes de la Naturaleza. Si alguien te hace notar que tu teoría favorita del Universo está en desacuerdo con las ecuaciones de Maxwell, entonces peor para las ecuaciones de Maxwell. Si se encuentra que están en contradicción con la observación, bueno los experimentadores a veces chapucean. Pero si se encuentra que está en contra de la Segunda Ley de la Termodinámica no te puedo dar ninguna esperanza, lo único que tu teoría puede hacer es colapsar en la más profunda humillación.”

Pero también hay voces de disenso sobre el tema de la claridad y el rigor, sobre todo en los aspectos matemáticos. El historiador Stephen Brush⁵⁶ apuntó:

“Como cualquiera que haya tomado un curso de Termodinámica bien sabe, la matemática usada para probar el teorema de Clausius (es decir, el Segundo Principio) es de una clase muy especial que sólo tiene una relación muy tenue con la que es conocida por los matemáticos”.

A él se le unió recientemente el matemático Vladimir Igorevich Arnold⁵⁷

“Cualquier matemático sabe que es imposible entender un curso elemental de Termodinámica.”

Johann Von Neuman⁵⁸ remarcó alguna vez que cualquiera que use el término “entropía” en una discusión siempre ganará:

“... nadie sabe lo que realmente es la entropía, de modo que en un debate Ud., siempre tendrá la ventaja”

Clifford A. Truesdell, en su análisis histórico de la evolución del Segundo principio entre 1822 y 1854⁵⁹, también se quejó del poco rigor matemático en el tratamiento del Segundo Principio opinando que así expresado es sólo una especie de prohibición mosaica.

Que una afirmación tenga tanto partidarios famosos como detractores respetables nos lleva a pensar que los principios de la Termodinámica, y en especial el Segundo, sufren un problema de imagen: sus alegadas vigencia y universalidad, no son percibidas por todos los que las analizan, en especial debido a la aversión epistemológica que generan los enunciados de impotencia. Si bien los científicos aceptan ciertos “principios de impotencia” como el de incertidumbre o el del límite de la

⁵⁵ **Eddington, A.S., (1935):** *The Nature of the Physical World*. J.M. Dent & Sons. London, Pág. 81.

⁵⁶ **Brush, S., (1976):** *The Kind of Motion we call Heat* North-Holland. Amsterdam. Vol. 1. Pág. 581.

⁵⁷ **Arnold, V. I., (1990):** *Contact geometry: the geometrical method of Gibbs thermodynamics*, en D. Caldi y G. Mostow (eds), *Proceedings of the Gibbs Symposium*. American Mathematical Society, Providence Pág. 163.

⁵⁸ Citado por **Tribus, M. and McIntire, E., (1971):** “Energy and information”, *Scientific American*. Pág. 180, como una manifestación despectiva hacia la entropía, si bien von Neumann propuso un desarrollo teórico para ese concepto en “Thermodynamik quantummechanischer Gesamtheiten”, *Gött. Nach.* 1(1927)

⁵⁹ **Truesdell, C. A., (1980):** *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822 – 1854*. Springer-Verlag. New York.

velocidad de la luz en el vacío para el movimiento de los cuerpos, tienden a aceptar con menos reparos los enunciados que describen lo posible ya que ellos son susceptibles de comprobación empírica.

Las dificultades que se presentan cuando no hay una formulación clara de los principios de la Termodinámica, en especial del Segundo, pueden deberse tanto a descuidos semánticos de quienes los enunciaron como a la pretensión de enunciarlos de manera que adquieran una validez tan general que los haga aplicable a cualquier tipo de fenómeno que ocurra en el Universo.

Es difícil hacer progresos teóricos en Termodinámica en tanto subsista sin aclarar lo que significan sus principios, especialmente lo que dice el Segundo Principio.

Para analizar estos problemas comenzaremos reseñando el desarrollo histórico de la Termodinámica y, en la tercera parte de este trabajo, discutiremos las implicancias de los distintos enunciados del Segundo Principio.

§ 2 – 2. Rumford y el calor como forma de movimiento



Figura 2.1. Benjamin Thompson

Benjamin Thompson, nació en Woburn, Massachusetts, en 1753. A los 19 años se casó con Sarah Walker, una viuda de un coronel inglés. Sarah era catorce años mayor que él, pero había heredado una gran fortuna, por lo que Thompson pasó a ser uno de los terratenientes más ricos de lo que hoy es New Hampshire. Al igual que otros nativos, en la guerra de la independencia, él combatió a favor de los ingleses. En 1774, ante las amenazas que recibió de los partidarios de la American Liberty, volvió a Woburn, donde desarrolló actividades de inteligencia militar y escribió el informe *Observations on the Present State of the Rebel Army* para el British Military Establishment. Cuando el avance de las tropas de Washington parecía asegurar el triunfo de la Revolución, Thompson viajó a Londres para brindarle un informe de la situación al Secretario de las Colonias, Lord Germain, quien

estaba a cargo de la represión de la revuelta. En 1776, Lord Germain lo nombró su secretario privado y a partir de allí comenzó su carrera política llegando a ser Subsecretario del Northern Department. Durante esta etapa, no descuidó sus investigaciones físicas, determinando calores específicos de metales, propiedades aislantes de diversos materiales, tratando de establecer la naturaleza del calor y uno de sus trabajos publicados, que trataba sobre la manera de establecer la potencia de la pólvora mediante un péndulo balístico, mereció que, en 1781, fuera nombrado *Fellow* de la Royal Society. Sus aportes tecnológicos a las fuerzas armadas inglesas hicieron que se le confiriera el grado de Coronel.

En 1784 el Rey George III lo hizo Caballero del Imperio Británico y ese mismo año viajó a Baviera para trabajar como asesor del Elector Karl Theodor, quien quedó sumamente impresionado por su capacidad intelectual. En Baviera, Thompson desarrolló la mayor parte de sus investigaciones científicas acerca de la naturaleza del calor y también contribuyó a la reorganización y modernización de su ejército. En reconocimiento a todo lo que hizo para la Corte de Munich, en 1793, fue honrado con el título de Conde del Sacro Imperio Romano y en reconocimiento a sus inicios científicos y militares de la ciudad de Concord, New Hampshire, adoptó como título el antiguo nombre de esa ciudad: Rumford. En Baviera, llevó a cabo su famoso experimento de medir cuánta agua podía hervir con el calor liberado en el taladrado de un bloque de bronce.

Otra de las gratificaciones del Elector hacia Thompson fue nombrarlo Ministro Plenipotenciario ante la Corte de Inglaterra. Como tal, Thompson viajó a Londres, pero el Elector había omitido solicitar a Inglaterra su placet y, cuando llegó a Londres, se encontró con que George III, no lo aceptó como Ministro bávaro. Ese rechazo potenció su actividad científica y, en 1799, fue uno de los fundadores de la Royal Institution of Great Britain. Thompson se encargó de desarrollar a esa institución como una suerte de museo de ciencias y una escuela para el desarrollo de la Mecánica. El primer contratado para trabajar como *lecturer* en la Royal Institution fue Humphry Davy, quien luego, teniendo a Michael Faraday y a Thomas Young como asistentes, logró que fuera considerada como una de las instituciones científicas más importantes de Europa.

Thompson instituyó la Medalla Rumford en la Royal Society y en la American Academy of Arts and Sciences y creó un profesorado en la Universidad de Harvard.

En 1804, Thomson que, en 1792, había enviudado de su esposa americana, se casó con la viuda de Lavoisier, Marie Ann Pierrette Paulze, pero el matrimonio entró en desavenencias y terminaron con la separación.

En Francia fue nombrado Asociado extranjero del *Institut de France* donde presentó varios trabajos de investigación. Su obra fue reconocida por las instituciones más importantes de la época.

Benjamin Thompson, Conde Rumford, falleció el 24 de agosto de 1814.

La idea que el calor fuera un movimiento de partículas fue expresada por los atomistas griegos y algunos científicos del Renacimiento se hicieron eco de ella. Uno de las pocas declaraciones correctas hechas por Francis Bacon sobre problemas físicos fue su dictum que "*el calor en sí mismo, su esencia y sutileza, son movimiento y nada más*". También opinaron así Robert Boyle, Robert Hooke, e Isaac Newton. Pero la teoría del flogisto por un lado y la teoría de Lavoisier, por el otro, hicieron que en la última década del siglo XVIII predominase el concepto de la naturaleza material del calor. Así se lo llamó "el fluido ígneo", "fluido de calor" o "calórico"; esta última palabra fue acuñada en 1787 por Lavoisier y otros científicos franceses.

Thompson, sin embargo, encontró que había procesos, como el de cualquier cuerpo sometido a una fricción continua, en los que se desarrollaba calor que, si la teoría del calórico era correcta, deberían producir "fluido de calor" en cantidades prácticamente ilimitadas.

Puesto manos a la obra en los arsenales de Munich, realizó cuidadosos experimentos para determinar el calor liberado por la fricción de una broca sin filo contra el interior de un cilindro de bronce fijado en la boca de un cañón. La rotación del cañón sobre su propio eje producía calor por rozamiento. Dicho calor elevaba la temperatura del agua en la que el dispositivo estaba inmerso. Rumford cuidó todos los detalles para asegurarse que el calor liberado era producido exclusivamente por la fricción y no se debía a las partículas de bronce que podían desprenderse por el roce, ni a la broca, ni al aire (de cual el sistema estaba protegido) ni del calor del sol.

Regulando la marcha de dos caballos que hacían funcionar el dispositivo, logró que el cilindro girase a 32 vueltas por minuto. Las 18,77 libras de agua que cubrían el cilindro, que inicialmente se encontraban a 60 °F, fueron incrementando su temperatura y a las dos horas y media comenzaron a hervir.

De su trabajo *“Heat is a Form of Motion: An Experiment in Boring Cannon”*⁶⁰, remarcamos la parte final.

“La meditación de los resultados de todos estos experimentos nos trae naturalmente la gran pregunta que a menudo ha sido tema de especulación de los físicos, a saber: ¿Qué es el calor? ¿Existe alguna cosa como el fluido ígneo? ¿Hay alguna cosa que podamos llamar con propiedad “calórico”?”

Hemos visto que se puede excitar una muy considerable cantidad de calor mediante la fricción de dos superficies metálicas, este calor se emite en una corriente o flujo constante, en todas las direcciones, sin repetición ni interrupción y sin ningún signo de disminución o agotamiento.

¿De donde viene el calor que continuamente se emitió de esa manera en los experimentos antedichos? ¿Fue suministrada por las pequeñas partículas de metal desprendidas de las masas sólidas grandes al ser frotadas? Como hemos visto, este no puede ser el caso.

¿Fue suministrado por el aire? Este tampoco pudo ser el caso, ya que en estos experimentos la maquinaria se mantuvo inmersa en agua, con lo que fue prevenido completamente el acceso del aire.

¿Fue suministrado por el agua que rodeaba a la maquinaria? Es evidente que no es el caso, primero porque estaba recibiendo continuamente calor de la maquinaria y no podría estar al mismo tiempo dando calor y recibiendo calor del mismo cuerpo y en segundo lugar porque no hubo descomposición química de ninguna parte del agua (lo que ciertamente no era esperable). Si alguna descomposición química del agua hubiese tenido lugar, uno de sus fluidos elásticos componentes (más probablemente hidrógeno) tendría que ser puesto en libertad al mismo tiempo y su escape a la atmósfera habría sido detectado, pero yo examiné frecuentemente el agua para ver si aparecían algunas burbujas y aún hice preparaciones para capturarlas a fin de examinarlas si alguna apareciese. No percibí nada, no había sig-

⁶⁰ *Philosophical Transactions*, (Vol. 88), 1798, 80 – 102.

nos de descomposición de ninguna clase ni de cualquier otro proceso químico que pudiese ocurrir en el agua.

¿Es posible que el calor haya sido suministrado por la barra de hierro al final de la cual estaba fijada la broca desafilada? ¿O por el pequeño cuello mediante el cual el cilindro hueco estaba unido al cañón? Estas suposiciones parecen más improbables que las anteriormente mencionadas ya que el calor se escapaba continuamente fuera de la maquinaria durante todo el tiempo que el experimento se llevó a cabo.

Y, razonando sobre este tema, no debemos olvidar de considerar la más notable circunstancia: que en estos experimentos la fuente de calor generada por fricción evidentemente parece ser inagotable.

Es extremadamente necesario agregar que ningún cuerpo o sistema de cuerpos aislado puede continuar emitiendo sin limitación, no es posible [que lo que se emite] sea una sustancia material: y me parece que es extremadamente difícil, si no directamente imposible, formarme una idea de algo que pueda ser excitado y transmitido de la manera que el calor ha sido excitado y transmitido en estos experimentos, excepto que sea MOVIMIENTO.”

Rumford no hizo ninguna pretensión de saber "por qué invención mecánica ese tipo particular de movimiento en cuerpos que se supone que constituye el calor se excita, continúa y propaga." En 1812⁶¹, evocó el caso de Newton quién, mientras afirmaba no saber cuál era la última causa de la gravedad, consideraba a su relación como una ley universal genuina. En el fenómeno del calor Rumford vio un rasgo mecánico del universo no menos fundamental que el mecanismo que subyace a la atracción gravitatoria. Al respecto escribió:

“Los efectos producidos en el mundo por la acción de calor son probablemente tan extensos, y realmente tan importantes como aquellos que se deben a la tendencia de las partículas de materia a interactuar; y no hay ninguna duda de que su funcionamiento está, en todos los casos, determinado igualmente por leyes inmutables.”

Entre las conjeturas sobre la causa mecánica de calor, puede mencionarse la que expuso Sir Humphry Davy quien sostuvo que el calor resulta de "la vibración de los corpúsculos de cuerpos."⁶²

La teoría del calórico, sin embargo, tardó bastante en morir. Avanzado el siglo XIX muchos científicos seguían considerando todavía al calor como un fluido. Esto quedó reflejado en el artículo de la edición de 1860 de la Encyclopædia Britannica titulado "Calor". En ese artículo la teoría mecánica de calor es descalificada como "vaga y poco satisfactoria", mientras que el concepto de calor o calórico era definido como "un agente material de una naturaleza peculiar".

⁶¹ **Thmpson, B., (1813):** *Recherches sur les Bois et le Charbon.* Éverat Imprimeur-Libraire, Paris.

⁶² **Davy, H., (1799):** *An Essay on Heat, Light, and the Combinations of Light* en (1935) *A Source Book in Physics.* William Francis Magie, ed. McGraw-Hill. New York.

§ 2 – 3. Nicolas-Leonard-Sadi Carnot y la eficiencia de las máquinas térmicas

Nicolas - Léonard Sadi Carnot nació el 1º de junio de 1796, en París. Era hijo de Lazare Nicolas Marguerite Carnot, que entonces era miembro del primer Directorio (1795 – 1797). El nombre “Sadi” lo puso el padre en homenaje al poeta y moralista persa Saadi⁶³ (1213 – 1291), reconocido por la profundidad de su sensibilidad social.

Desde temprana edad Sadi mostró curiosidad por algunas aplicaciones de la Mecánica y de la Física, lo que llevó a su padre a inscribir al joven en el Liceo Charlemagne donde recibió la preparación para el ingreso, en 1812, a la École Polytechnique de la que egresó en octubre de 1814. Luego de la graduación fue destinado a Metz donde realizó algunos trabajos científicos, particularmente, una Memoria muy ingeniosa sobre el teodolito.

Después de Waterloo, Lazare Carnot dejó de ser Ministro, los Borbones recuperaron el trono de Francia y Sadi fue enviado a varias fortificaciones militares para cumplir su trabajo de ingeniero.

En 1819, fue ascendido a teniente del Estado Mayor y las nuevas funciones le dieron tiempo libre para dedicarse intensamente a los estudios científicos, asistir a cursos del Collège de France, de la Sorbonne, de la École des Mines. Ese año, trabó amistad con el científico Nicolas Clément-Desormes⁶⁴, a la sazón Profesor en el *Conservatoire des Arts et Métiers*, quien lo interesó sobre las propiedades térmicas de los gases y con quien haría varios trabajos para la determinación de los calores específicos de algunos gases. Estas investigaciones conjuntamente con estudios sobre el funcionamiento de las máquinas a vapor, lo llevaron a escribir y publicar, en 1824, sus “*Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance.*”

Las tareas rutinarias que debía cumplir en el Ejército, le restaban mucho tiempo para sus investigaciones científicas, por lo que pidió la baja en 1828.

En 1830, intervino en la constitución la Association Polytechnique cuyo objetivo era la propagación popular de conocimientos útiles y se volcó por completo a la investigación de las propiedades físicas de gases y vapores, las que quedaron inconclusas por su muerte, pero que fueron completadas por Victor Regnault.

Carnot enfermó a fines de junio de 1832. Según la carta que le envió a un amigo tuvo una inflamación en la garganta y luego escarlatina que lo hicieron pasar doce días sin dormir ni comer, lo que lo dejaron muy debilitado. Tuvo varias recaídas con alta fiebre y cuando parecía recuperarse contrajo cólera y falleció el 24 de agosto de 1832 en el Hospital Ivry-sur-Seine. A su muerte sus efectos personales y buena parte de sus trabajos fueron incinerados para evitar la propagación de la enfermedad.

⁶³ Musharrif al-Din ibn Mushlih al-Din.

⁶⁴ Nicolas Clément (1779 – 1841) se casó con la hija del ingeniero Charles Bernard Desormes (1777 – 1838) y adoptó Desormes como segundo apellido. Con su suegro, hizo muchos trabajos de investigación, especialmente sobre la propagación del calor en los gases.

Casi medio siglo después de la muerte de Sadi Carnot, su hermano menor Lazare Hippolyte, encontró unos “fragmentos de sus anotaciones” posteriores a la publicación de las *Reflexions*. En algunas de esas anotaciones, Sadi expresaba su convicción de que el calórico no era un gas imponderable sino una forma de expresión del movimiento de los cuerpos. Siendo Senador de la Tercera República, Lazare Hippolyte, donó esos documentos a la Académie des Sciences, el 30 de noviembre de 1878, los que fueron publicados por Gauthier- Villars en diciembre de ese año.

Carnot puede ser considerado con todo derecho como el precursor de la Termodinámica a pesar de haber usado el concepto de calórico de Lavoisier veinte años después que Rumford y Davy lo hubiesen desacreditado.

Las “*Réflexions*” comienzan como un libro dedicado a estudiantes de ingeniería. En sus primeras páginas enfatiza la importancia de las máquinas térmicas, su utilidad para el desarrollo industrial y sus mejoras. Pero ya en las primeras páginas encontramos:

“Le phénomène de la production du mouvement par la chaleur n’a pas été considéré sous un point de vue assez général. On l’a considéré seulement dans des machines dont la nature et le mode d’action ne lui permettaient pas de prendre toute l’étendue dont il est susceptible. Dans de pareilles machines le phénomène se trouve en quelque sorte tronqué, incomplet; il devient difficile de reconnaître ses principes et d’étudier ses lois.”

*“Pour envisager dans toute sa généralité le principe de la production du mouvement par la chaleur, il faut établir des raisonnemens applicables, non seulement aux machines à vapeur, mais à toute machine à feu imaginable, quelle que soit la manière dont on agisse sur elle”.*⁶⁵

Aquí Carnot ya no sólo se muestra como un ingeniero militar sino como un científico dedicado a la búsqueda de generalizaciones. El párrafo que le sigue ratifica que el objeto del libro es esa búsqueda:

“Les machines qui ne reçoivent pas leur mouvement de la chaleur, celles qui ont pour moteur la force des hommes ou des animaux, une chute d’eau, un courant d’air, etc., peuvent être étudiées jusque dans leurs moindres détails par la théorie mécanique. Tous les cas sont prévus, tous les



Figura 2.2. N. L. Sadi Carnot

⁶⁵ “El fenómeno de producción de movimiento por el fuego no ha sido considerado desde un punto de vista lo suficientemente general. Sólo se ha considerado en las máquinas cuya naturaleza y modo de acción no han permitido tomar la extensión completa de lo que es capaz de lograr. En dichas máquinas, el fenómeno se encuentra de algún modo trunco, incompleto; se hace difícil reconocer sus principios y estudiar sus leyes.

Para considerar en toda su generalidad el principio de la producción de movimiento por el calor, se deben establecer los razonamientos aplicables no solamente a las máquinas de vapor, sino a toda máquina imaginable [que funcione por] el fuego, cualquiera sea la manera en que se actúa sobre ella...” **Carnot, N. L., (1824):** *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*, Bachelier, Paris, pp. 7,8.

mouvements imaginables sont soumis à des principes généraux solidement établis et applicables en toute circonstance. C'est le caractère d'une théorie complète. Une semblable théorie manque évidemment pour machines à feu. On ne la possédera que lorsque les lois de la physique seront assez étendues, assez généralisées, pour faire connaître à l'avance tous les effets de la chaleur agissant d'une manière c'etermined sur un corps quelconque."⁶⁶

Luego estableció la relación entre la transmisión de “calórico” fundada en la búsqueda del equilibrio térmico y la producción de trabajo:

*“La production du mouvement dans les machines à vapeur est toujours accompagnée d'une circonstance sur laquelle nous devons fixer l'attention. Cette circonstance est le rétablissement d'équilibre dans le calorique, c'est-à-dire son passage d'un corps où la température est plus ou moins élevée à un autre où elle est plus basse”.*⁶⁷

Más adelante se refiere a la producción de potencia motriz no se debe a la generación de “calórico” sino al transporte de calórico de un cuerpo cálido a uno frío a fin de restablecer el equilibrio:

*La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle du calorique, mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid, c'est-à-dire à son rétablissement d'équilibre, équilibre supposé rompu par quelque cause que ce soit, par une action chimique, telle que la combustion, ou par toute autre. Nous verrons bientôt que ce principe est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur”.*⁶⁸

y, a continuación, hace hincapié en la necesidad de la existencia de una fuente fría:

*“D'après ce principe, in ne suffit pas, pour donner naissance à la puissance motrice, de produire de la chaleur: il faut encore se procurer du froid; sans lui la chaleur serait inutile.”*⁶⁹

⁶⁶ “Las máquinas que no reciben su movimiento del fuego, aquellas que tienen por motor la fuerza humana o de los animales, una caída de agua, una corriente de aire, etc. pueden ser estudiadas aún en sus más mínimos detalles mediante la teoría mecánica. Todos los casos se prevén, todos los movimientos imaginables están sujetos a los principios generales sólidamente establecidos y aplicables en todas las circunstancias. Este es el carácter de una teoría completa. Evidentemente, para las máquinas de fuego falta una teoría similar. La poseeremos cuando las leyes de la Física sean bastante extendidas, bastante generalizadas, para permitir conocer de antemano todos los efectos de la actuación del calor de una manera determinada sobre cualquier cuerpo”. *Ibidem.*, p. 8.

⁶⁷ En las máquinas a vapor, la producción de movimiento va siempre acompañada por una circunstancia sobre la cual debemos fijar la atención. Esta es el restablecimiento del equilibrio en el calórico, es decir, el pasaje de calórico de un cuerpo cuya temperatura es más o menos alta a otro donde la temperatura es más baja. *Ibidem.*, pp. 8 – 9,

⁶⁸ En las máquinas de vapor, la producción de potencia motriz se debe, no a un consumo real de calórico, sino a su transporte de un cuerpo caliente a un cuerpo frío, es decir al restablecimiento de su equilibrio movimiento está siempre acompañada por una circunstancia sobre la que deberíamos fijar la atención. Esta circunstancia es el restablecimiento del equilibrio del calórico, esto es su pasaje de un cuerpo cuya temperatura es más o menos alta a otro en la que la temperatura es menor... En las máquinas de vapor, la producción de potencia motriz se debe entonces no a la consumición de calórico sino a su transporte de un cuerpo caliente a un cuerpo frío, esto es al restablecimiento de su equilibrio — un equilibrio supuesto roto por cualquier causa que sea, por acción química, como la combustión, o cualquier otra. Pronto veremos que este principio es aplicable a cualquier máquina puesta en movimiento por el calor. *Ibid.*, pp. 10 – 11.

⁶⁹ De acuerdo con este principio, el suministro de calórico solamente, no es suficiente para dar origen a la potencia

Luego de analizar las características de las distintas máquinas térmica concluye que

*Partout où il existe une différence de température, il peut y avoir production de puissance motrice.*⁷⁰

2 – 3.1. El ciclo de Carnot

Para poder desarrollar su teoría acerca de la producción de potencia motriz mediante dos “fuentes”⁷¹ Carnot propuso varias transformaciones. En la página 17 de su libro propone el siguiente funcionamiento:

Concevons deux corps A et B entretenus chacun à une température constante, celle de A étant plus élevée que celle de B: ces deux corps, auxquels on peut donner ou enlever de la chaleur sans faire varier leur température, feront les fonctions de deux réservoirs indéfinis de calorique. Nous nommerons le premier foyer et le second réfrigérant.

Si l'on veut donner naissance à de la puissance motrice par le transport d'une certaine quantité de chaleur du corps A au Corps B, l'on pourra procéder de la manière suivante;

1°. *Emprunter du calorique au corps A pour en former de la vapeur, c'est-à-dire faire remplir à ce corps les fonctions du foyer, ou plutôt du métal composant la chaudière, dans les machines ordinaires : nous supposerons ici que la vapeur prend naissance à la température même du corps A.*

2°. *La vapeur ayant été reçue dans une capacité extensible, telle qu'un cylindre muni d'un piston, augmenter le volume de cette capacité et par conséquent aussi celui de la vapeur. Ainsi raréfiée, elle descendra spontanément de température, comme cela arrive pour tous les fluides élastiques: admettons que la raréfaction soit poussée jusqu'au point où la température devient précisément celle du corps B.*

3°. *Condenser la vapeur en la mettant en contact avec le corps B, et en exerçant en même temps sur elle une pression constante, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement liquéfiée. Le corps B remplit ici le rôle de l'eau d'injection dans les machines ordinaires, avec cette différence qu'il condense la vapeur sans se mêler avec elle et sans changer lui-même de température.*⁷²

motriz: es necesario que allí también haya una fuente fría, sin la cual el calórico suministrado sería inútil, *Ibid.*, p. 11.

⁷⁰ Dondequiera que exista una diferencia de temperatura, puede haber producción de potencia motriz.

⁷¹ Aquí usamos fuente en su acepción moderna, como sistema que puede entregar o absorber calor sin variar sensiblemente su temperatura.

⁷² Imaginemos dos cuerpos A y B cada uno mantenido a una temperatura constante, la temperatura del cuerpo A es mayor que la de B: estos dos cuerpos, que pueden dar o absorber calor sin variar su temperatura, cumplen las funciones de dos reservorios indefinidos de calórico. Vamos a llamar al primero : "hogar" y al segundo: "refrigerante".

Si se quiere generar potencia motriz mediante el transporte de una cierta cantidad de calor del cuerpo A al cuerpo B, se podría proceder de la siguiente manera:

Implícitamente reconoce que las transformaciones deben ser reversibles:

*Les opérations que nous venons de décrire eussent pu être faites dans un sens et dans un ordre inverse. [...] Par nos premières opérations, il y avait eu à la fois production de puissance motrice et transport du calorique du corps A au corps B; par les opérations inverses, il y a à la fois dépense de puissance motrice et retour du calorique du corps B au corps A. Mais si l'on a agi de part et d'autre sur la même quantité de vapeur, s'il ne s'est fait aucune perte ni de puissance motrice ni de calorique, la quantité de puissance motrice produite dans le premier cas sera égale à celle qui aura été dépensée dans le second, et la quantité de calorique passée, dans le premier cas, du corps A au corps B sera égale à la quantité qui repasse, dans le second, du corps B au corps A, ...*⁷³

Luego concluye que la potencia motriz producida mediante estas transformaciones reversibles es la máxima potencia que se puede obtener, ya que en caso contrario se podría construir un móvil perpetuo:

*Or, s'il existait des moyens d'employer la chaleur préférables à ceux dont nous avons fait usage, c'est-à-dire s'il était possible, par quelque méthode que ce fût, de faire produire au calorique une quantité de puissance motrice plus grande que nous ne l'avons fait par notre première série d'opérations, il suffirait de distraire une portion de cette puissance pour faire remonter, par la méthode qui vient d'être indiquée, le calorique du corps B au corps A, du réfrigérant au foyer, pour rétablir les choses dans leur état primitif et se mettre par-là en mesure de recommencer une opération entièrement semblable à la première, et ainsi de suite ce serait non-seulement le mouvement perpétuel, mais une création indéfinie de force motrice consommation ni de calorique ni de quelque autre agent que ce soit. Une semblable création est tout à fait contraire aux idées reçues jusqu'à présent, aux lois de la Mécanique et de la saine Physique; elle est inadmissible.*⁷⁴

1°. Tomar calórico del cuerpo A para formar vapor de agua, es decir, hacer cumplir a ese cuerpo las funciones de un hogar, o más bien al metal que compone la caldera de las máquinas térmicas ordinarias. Supondremos aquí que el vapor se genera a la misma temperatura del cuerpo A.

2°. El vapor que se recibe en un recipiente de capacidad extensible, tal como un cilindro munido de un pistón, que aumenta el volumen de esa capacidad y por lo tanto también la del vapor. Así dilatado, el vapor disminuirá espontáneamente su temperatura, como ocurre con todos los fluidos elásticos: Supongamos que la dilatación ocurre hasta el punto en que la temperatura del vapor es, precisamente, la del cuerpo B.

3°. Se hace condensar el vapor poniéndolo en contacto con el cuerpo B y al mismo tiempo ejerciendo sobre el vapor una presión constante, hasta que esté completamente al estado líquido. El cuerpo B aquí cumple el papel de la agua de inyección en las máquinas ordinarias, excepto que el vapor se condensa con él y sin cambiar su propia temperatura

⁷³ Las operaciones descritas anteriormente se podrían haber hecho en una dirección y en un orden inverso. [...] Para nuestras primeras operaciones, se habría producido tanto la producción de potencia motriz como el transporte del calórico del cuerpo A al B; mediante las operaciones inversas, se produciría, a la vez, el gasto de potencia motriz y la devolución de calórico del cuerpo B al cuerpo A. Pero si en ambos lados intervino la misma cantidad de vapor de agua y si hubiera habido pérdida de potencia motriz o de calórico, la cantidad de potencia motriz generada en el primer caso será igual a la que se ha gastado en el segundo, y la cantidad de calórico transferido en el primer caso, del cuerpo A al cuerpo B será igual a la cantidad que se devuelve en el segundo, del cuerpo B al cuerpo A, ... Páginas 19 – 20.

⁷⁴ Ahora, si hubiera maneras de utilizar el calor, preferibles a las que hemos utilizado, es decir, si fuera posible, por cualquier método que sea, producir una cantidad de potencia motriz mayor que la que hemos calculado en nuestra primera serie de operaciones, sería suficiente desviar una parte de esa potencia, por el método que se acaba de indicar, para usar el calórico que el cuerpo B le entrega al cuerpo A, del refrigerante al hogar, para restablecer las cosas a su estado original y usar el excedente para iniciar una operación totalmente similar a la primera y de ese modo se tendría no sólo

Y, a continuación ratifica la conclusión:

*On doit donc conclure que le maximum de puissance motrice résultant de l'emploi de la vapeur est aussi le maximum de puissance motrice réalisable par quelque moyen que ce soit.*⁷⁵

En seguida explica cuándo se alcanza la potencia máxima debida al intercambio de “calórico” entre dos cuerpos:

*...pour peu qu'on y réfléchisse, on s'apercevra que tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume des corps ne peut être qu'un rétablissement inutile d'équilibre dans le calorique. La condition nécessaire du maximum est donc qu'il ne se fasse dans les corps employés à réaliser la puissance motrice de la chaleur aucun changement de température qui ne soit dû à un changement de volume. Réciproquement, toutes les fois que cette condition sera remplie, le maximum sera atteint.*⁷⁶

Su famoso ciclo, es descrito de la siguiente manera:

...imaginons un fluide élastique, de l'air atmosphérique, par exemple, renfermé dans un vaisseau cylindrique $abcd$ (fig.1), muni d'un diaphragme mobile ou piston cd soient en outre les deux corps A, B , entretenus chacun à une température constante, celle de A étant plus élevée que celle de B ; figurons nous maintenant la suite des opérations qui vont être décrites:

1° *Contact du corps A avec l'air renfermé dans la capacité $abcd$, ou avec la paroi de cette capacité, paroi que nous supposerons transmettre facilement le calorique. L'air se trouve par ce contact à la température même du corps A ; cd est la position actuelle du piston.*

2° *Le piston s'élève graduellement et vient prendre la position ef . Le contact a toujours lieu entre le corps A et l'air, qui se trouve ainsi maintenu à une température constante pendant la raréfaction. Le corps A fournit le calorique nécessaire pour maintenir la constance de température.*⁷⁷

el movimiento perpetuo, sino una indefinida creación de potencia motriz y consumo de calórico, cualquiera sea el otro agente. Una creación similar de potencia motriz es bastante contraria a las ideas sostenidas hasta el presente, para las leyes de la Mecánica y de la Física sana, eso es inadmisibile. Página 20.

⁷⁵ Por lo tanto, hay que concluir que la potencia motriz máxima resultante del empleo de vapor es también la potencia motriz máxima alcanzable por cualquier otro medio. Página 21.

⁷⁶ ...por poco que reflexionemos, se percibirá que todo cambio en la temperatura, que no se deba a un cambio de volumen del cuerpo sólo puede ser una restauración inútil del equilibrio en el calórico. La condición necesaria para el máximo es que no ocurra en los cuerpos empleados para producir la potencia motriz del calor ningún cambio de temperatura que no sea debido a un cambio en el volumen. Recíprocamente, cada vez que se cumple esta condición, se alcanza el máximo.

⁷⁷ ...imaginemos un fluido elástico, por ejemplo, el aire atmosférico, contenido en un recipiente cilíndrico $abcd$ (Fig. 1), provisto de un diafragma o un pistón móvil cd . Sean también dos cuerpos A, B , cada uno mantenido a una temperatura constante, sea la de A mayor que la de B ; Supongamos ahora que se efectúa la serie de operaciones que se describirán:

1°. Poner en contacto el cuerpo A con el aire contenido en la capacidad $abcd$, o con la pared de esta capacidad, pared que suponemos transmite fácilmente el calórico. Por este contacto, el aire se encuentra a la misma temperatura del cuerpo A ; cd es la posición actual del pistón.

En las expansiones y compresiones de los gases, Carnot supone que los mismos cumplen con las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac, es decir, supone que en todas las evoluciones el comportamiento es ideal. Por lo tanto, en esta etapa del proceso, un gas de comportamiento ideal se expande a presión constante.

*3° Le corps A est éloigné, et l'air ne se trouve plus en contact avec aucun corps capable de lui fournir du calorique; le piston continue cependant à se mouvoir, et passe de la position e/k la position gh. L'air se raréfie sans recevoir de calorique, et sa température s'abaisse. Imaginons qu'elle s'abaisse ainsi jusqu'à devenir égale à celle du corps B: à ce moment le piston s'arrête et occupe la position gh.*⁷⁸

Al decir que el aire se expande sin estar en contacto con algún cuerpo que le pueda suministrar calórico, está suponiendo que esa expansión es adiabática.

*4° L'air est mis en contact avec le corps B; il est comprimé par le retour du piston, que l'on ramène de la position gh à la position cd. Cet air reste cependant à une température constante, à cause de son contact avec le corps B, auquel il cède son calorique.*⁷⁹

En esta etapa, el aire que se supone de comportamiento ideal sufre una compresión isotérmica.

*5° Le corps B est écarté, et l'on continue la compression de l'air, qui, se trouvant alors isolé, s'élève de température. La compression est continuée jusqu'à ce que l'air ait acquis la température du corps A. Le piston passe pendant ce temps de la position cd à la position ik.*⁸⁰

En esta etapa, el aire se encuentra aislado de todo contacto con cuerpos que le puedan absorber el calor que desarrolla su compresión, por lo que la transformación es adiabática.

El ciclo se completa con:

*6° L'air est remis en contact avec le corps A; le piston retourne de la position ik à la position ef; la température demeure invariable.*⁸¹

^{2°} El pistón se eleva gradualmente y llega a tomar la posición *ef*. El contacto siempre tiene lugar entre el cuerpo A y el aire, que se encuentra así mantenido a una temperatura constante durante la expansión. El cuerpo A proporciona el calórico necesario para mantener la temperatura constante. Páginas 32 – 33.

⁷⁸ El cuerpo A es retirado y el aire ya no está en contacto con algún cuerpo capaz de proporcionarle calórico; no obstante, el pistón continúa moviéndose, y se mueve desde la posición *ek* a la posición *gh*. El aire se dilata sin recibir calórico y su temperatura desciende. Imaginemos que la temperatura disminuye hasta ser igual a la del cuerpo B; en ese momento el pistón se detiene y ocupa la posición *gh*.

⁷⁹ ^{4°} El aire se pone en contacto con el cuerpo B; y es comprimido por el retorno del pistón, que lo lleva de la posición *gh* a la posición *cd*. Este aire se mantiene a una temperatura constante, a causa de su contacto con el cuerpo B, al que le da su calórico. Página 33.

⁸⁰ ^{5°}. Se separa el cuerpo B, y se continua la compresión del aire, que al encontrarse aislado, eleva su temperatura. La compresión continúa hasta que todo el aire ha adquirido la temperatura del cuerpo A. Durante ese tiempo, el pistón se mueve de la posición *cd* a la posición *ik*. Página 34.

⁸¹ ^{6°} El aire se vuelve a poner en contacto con el cuerpo A; el pistón vuelve de la posición *ik* a la posición *ef* y la

Vuelto el sistema al estado inicial, supone que como,

*Toutes les opérations ci-dessus décrites peuvent être exécutées dans un sens et dans un ordre inverses.*⁸²

Por lo que, al ser todas las transformaciones reversibles, el ciclo se puede repetir indefinidamente:

7° *La période décrite sous le n° 3 se renouvelle, puis successivement les périodes 4, 5, 6, 3, 4, 5, 6, 3, 4, 5, et ainsi de suite.*⁸³

En términos modernos, si llamamos T_2 a la temperatura de la caldera y T_1 a la del condensador, el trabajo W_1 realizado contra el medio exterior, en una expansión en la que el volumen pasa de V_A a V_B comportándose idealmente, que podemos llamar *Etapa I*, estará dado por la expresión

$$W_1 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (2 - 1)$$

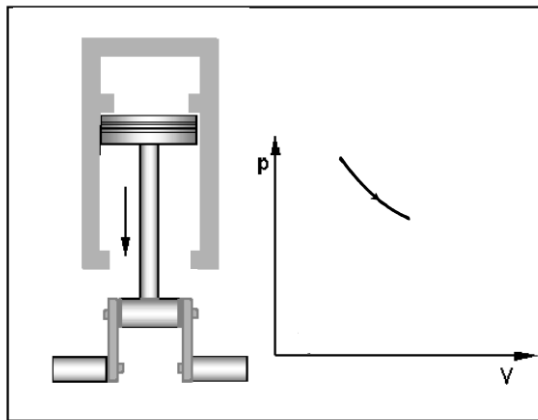


Figura 2.3. Etapa I: Expansión isotérmica de una masa gaseosa ideal y su representación en un diagrama $p=f(V)$

Como en una expansión isotérmica de un gas que se comporta idealmente no hay variación de la energía interna, el calor Q_2 intercambiado en la Etapa I con el manantial será igual al trabajo de expansión

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (2 - 2)$$

En la segunda etapa se rodea al cilindro con el material aislante y se provoca una expansión reversible y adiabática hasta que el gas alcanza la temperatura del refrigerante, T_1 y un volumen V_C

temperatura permanece constante. Página 34

⁸² Todas las operaciones descritas anteriormente se pueden realizar tanto en una dirección como en el orden inverso. Página 34.

⁸³ 7° A continuación, se renueva el período descrito con el número 3, y, sucesivamente se repiten los períodos 4, 5, 6, 3, 4, 5, 6, 3, 4, 5, y así sucesivamente. Página 34.

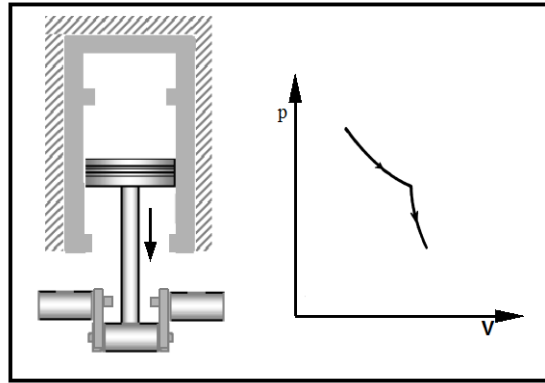


Figura 2.4. Etapa II. Expansión adiabática de una masa gaseosa ideal y su representación en un diagrama $p=f(V)$.

$$W_{II} = C_V(T_1 - T_2) = C_V(T_2 - T_1) \quad (2-3)$$

En la tercera etapa se quita el material aislante y se comprime reversiblemente el cilindro a la temperatura del refrigerante T_1 hasta alcanzar un volumen V_D . El trabajo de compresión viene dado por

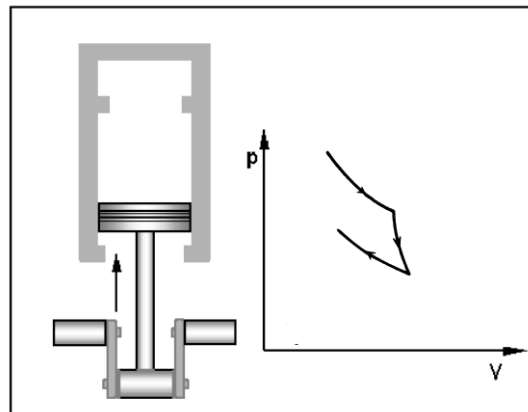


Figura 2.3. Etapa III. Compresión isotérmica de una masa gaseosa ideal y su representación en un diagrama $p=f(V)$.

$$W_{III} = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (2-4)$$

Siendo $V_D < V_C$ el trabajo W_{III} en esta etapa será negativo y el calor intercambiado en esta etapa es igual al trabajo de compresión.

El volumen V_C se elige de manera tal que se encuentre sobre la misma adiabática que V_A .

En la cuarta y última etapa (Figura 2.4) se coloca nuevamente el material aislante y se comprime el gas en forma reversible y adiabática hasta que el gas alcance la temperatura del manantial T_2 en la

que el gas ocupa el volumen V_A . El calor intercambiado en esta etapa es nulo y el trabajo de compresión es

$$W_{IV} = C_V(T_1 - T_2) \quad (2 - 5)$$

donde C_V tiene el mismo valor constante que en la etapa II (ya que para un gas ideal es independiente del volumen y la presión).

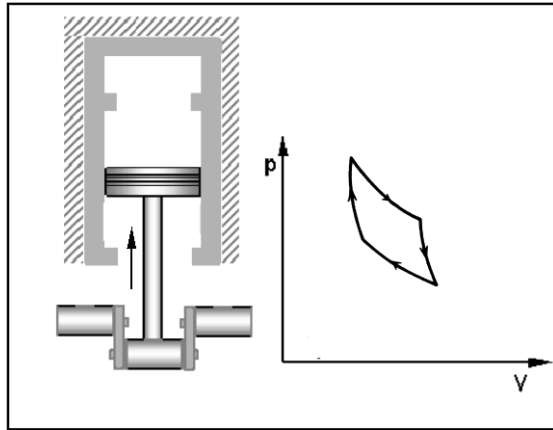


Figura 2.4. Etapa IV. Compresión adiabática de una masa gaseosa ideal y su representación en un diagrama $p = f(V)$.

Al cabo de todo el ciclo, la variación de la energía interna es cero. El trabajo total viene dado por la suma de los trabajos realizados en las cuatro etapas.

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} \quad (2 - 6)$$

Los trabajos efectuados en las transformaciones adiabáticas, ecuaciones (2 - 3) y (2 - 5), tienen el mismo valor absoluto y signo contrario. Por lo tanto

$$W = W_I + W_{III} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (2 - 7)$$

Los volúmenes V_A y V_D están sobre la misma adiabática y los volúmenes V_B y V_C están también sobre una adiabática. Como para una transformación adiabática de un gas que se comporta idealmente $TV^{\gamma-1}$: cte, donde γ es la relación entre la capacidad calorífica molar a presión constante y la capacidad calorífica molar a volumen constante.

$$\left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

y

$$\left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

y la (2 – 7) se puede transformar en

$$W = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} = R (T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Si dividimos esta expresión por la (12 – 2) tendremos

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2 - 9)$$

El primer miembro de la (2 – 9) es el rendimiento de la máquina térmica (η) y se puede escribir

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2 - 10)$$

De modo que el rendimiento de una máquina térmica, que opere reversiblemente, depende de las temperaturas de la fuente caliente y de la fuente fría.

De aquí que Carnot estableciera que:

*Partout où il existe une différence de température, il peut y avoir production de puissance motrice.*⁸⁴

Además, para tal máquina que opere reversiblemente, el rendimiento será el máximo compatible con esas dos temperaturas extremas. Si mediante un ciclo que evolucione reversiblemente, existiese la posibilidad de rendimiento mayor escribió:

Or, s'il existait des moyen d'employer la chaleur préférables à ceux dont nous avons fait usage, c'est-à-dire s'il était possible, par quelque méthode que se fût, de faire produire au calorique une quantité de puissance motrice plus grande que nous ne l'avons fait par notre première série d'opérations, il suffirait de distraire une portion de cette puissance pour faire remonter, par le méthode qui vient d'être indiquée, le calorique du corps B au corps A, du réfrigérant au foyer, pour rétablir les choses dans leur état primitif et se mettre par-là en mesure de recommencer une opération entièrement semblable à la première et ainsi de suite : ce serait là, non seulement le mouvement perpétuel, mais une création indéfinie de force motrice sans consommation ni de calorique ni

⁸⁴ Dondequiera que haya una diferencia de temperatura, puede haber producción de potencia motriz.

*de quelque autre agent que ce soit. Une semblable création est tout-à-fait contraire aux idées reçues jusqu'à présent, aux lois de la mécanique et de la saine physique ; elle est inadmissible.*⁸⁵

La construcción de un *perpetuum mobile artificiae*⁸⁶, propuesta por Arquímedes e intentada por Herón de Alejandría, quien diseñó un dispositivo a tal fin llamado “eolípila”, fue un objetivo de muchos científicos de la Antigüedad y la Edad Media⁸⁷. Sin embargo, ya en el siglo XIII el *doctor mirabilis* Roger Bacon había comentado la imposibilidad de su construcción. Gerolamo Cardano, en el siglo XVI adhirió a esa tesis y la imposibilidad fue afirmada en el siglo XVII por Simon Stevin, Galileo Galilei, Wilhelm Leibniz y Christiaan Huygens. Esa imposibilidad de la construcción de un móvil perpetuo artificial parece constituir la base de los razonamientos de Carnot. Lo aceptó como verdad indestructible sin asignarle un fundamento; dejó abierto el problema de si el principio es un axioma *a priori* o más bien un hecho empírico, deducido de las numerosas tentativas, siempre infructuosas, de producir el verdadero movimiento eterno. Carnot no logró asir la conservación de la energía, de la cual, sin saberlo, no lo separó más que un paso. Consideramos que el obstáculo que le impidió dar el paso decisivo es su adhesión a la hipótesis de que el calor era un fluido indestructible, hipótesis compartida entonces por buena parte de los físicos, especialmente por Jean Baptiste Joseph Fourier, cuya obra fundamental precede en dos años a la de Carnot⁸⁸.

Sobre la base de la imposibilidad de construir un *perpetuum mobile*, más adelante afirmó:

*On doit donc conclure que le maximum de puissance motrice résultant de l'emploi de la vapeur est aussi le maximum de puissance motrice réalisable par quelque moyen que ce soit.*⁸⁹

Si bien, en este caso se refirió al empleo de vapor de agua para la producción de potencia motriz, en la página 38 lo generalizó para la producción de potencia motriz mediante cualquier medio:

*La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.*⁹⁰

⁸⁵ Ahora, si hubiera maneras de utilizar el calor, preferibles a las que hemos utilizado, es decir, si fuera posible, por cualquier método que sea, producir una cantidad de potencia motriz mayor que la que hemos calculado en nuestra primera serie de operaciones, sería suficiente desviar una parte de esa potencia, por el método que se acaba de indicar, para usar el calórico que el cuerpo B le entrega al cuerpo A, del refrigerante al hogar, para restablecer las cosas a su estado original y usar el excedente para iniciar una operación totalmente similar a la primera y de ese modo se tendría no sólo el movimiento perpetuo, sino una indefinida creación de potencia motriz y consumo de calórico, cualquiera sea el otro agente. Una creación similar de potencia motriz es bastante contraria a las ideas sostenidas hasta el presente y, para las leyes de la Mecánica y de la Física sana, eso es inadmisibles. pp. 20-21.

⁸⁶ Diferente del *perpetuum mobile naturae* cuyos ejemplos eran el movimiento del Sol, la Luna y los planetas, los flujos y reflujos de los mares, la corriente de los ríos y otros.

⁸⁷ Vale la pena recordar el famoso dibujo de tal móvil hecho por Villard de Honnecourt que data de 1235 – 40 y que se guarda en la Biblioteca Nacional de París.

⁸⁸ En 1822, Fourier publicó su *Theorie analytique de la Chaleur* en la que consideraba al calórico como sustancia, claro que para el logro de su propósito, la descripción matemática de la conducción térmica, la naturaleza íntima del calor era indiferente.

⁸⁹ hay que concluir que *la potencia motriz máxima resultante del empleo de vapor es también la potencia motriz máxima alcanzable por cualquier otro medio.* pp. 21 – 22.

Este es el enunciado de su famoso “teorema”, que en los libros se suele enunciar mediante su consecuencia:

Dos máquinas que operen reversiblemente entre las mismas temperaturas extremas tienen el mismo rendimiento.

Carnot también expresó cuál es la condición para que una máquina térmica, operando entre dos temperaturas extremas, alcance el rendimiento máximo:

La condition nécessaire du maximum est donc qu'il ne se fasse dans le corps employés à réaliser la puissance motrice de la chaleur aucun changement de température que ne soit dû à un changement de volumen.⁹¹

Evidentemente, el transporte de calor por conducción térmica o por rozamiento, significaría pérdida de trabajo. Si no se perdiera calor en el pasaje y el calor cedido por la fuente caliente fuera igual al ganado por la fría, el funcionamiento de la máquina se convertiría en un ciclo reversible y su rendimiento llegaría al máximo.

Obviamente Carnot reconocía que para que haya intercambios de calor entre la máquina y las fuentes con las que opera, debía haber diferencias de temperaturas, de modo que parte del calórico en vez de utilizarse para provocar una variación de volumen pasaría directamente del cuerpo más caliente al más frío. Él reconoció que ese intercambio no se puede evitar por completo pero, al menos, debe hacerse de manera que los cuerpos que se contactan entre sí difieren lo menos posible en sus temperaturas.

Carnot comparó la máquina térmica con un molino a agua; al igual que se precisa una caída de agua para hacer marchar un motor hidráulico, se requiere una caída de calórico para hacer marchar un motor térmico:

D'après les notions établies jusqu'à présent, on peut comparer avec assez de justesse la puissance motrice de la chaleur a celle d'une chute d'eau: toutes deux ont un maximum que l'on ne peut pas dépasser, quelle que soit d'une part la machine employée à recevoir l'action de l'eau, et quelle que soit de l'autre la substance employée à recevoir l'action de la chaleur. La puissance motrice d'une chute d'eau dépend de sa hauteur et de la quantité du liquide; la puissance motrice de la chaleur dépend aussi de la quantité de calorique employé et de ce qu'on pourrait nommer, de ce que nous appellerons en effet la hauteur de sa chute, c'est-à-dire de la différence de température des corps entre lesquels se fait l'échange du calorique.⁹²

⁹⁰ La potencia motriz del calor es independiente de los agentes utilizados para lograrla; su cantidad se fija únicamente por las temperaturas de los cuerpos entre los cuales la última consecuencia es el transporte de calórico.

⁹¹ La condición necesaria para el máximo es que no ocurra en los cuerpos empleados para producir la potencia motriz del calor ningún cambio de temperatura que no sea debido a un cambio en el volumen. p.23.

⁹² De acuerdo con los conceptos establecidos hasta ahora, la potencia motriz del calor se puede comparar, con una precisión suficiente, a la de una caída de agua: ambas tienen un máximo que no se puede sobrepasar, cualquiera sea la parte de la máquina que se utiliza para recibir la acción del agua, y con independencia de la otra sustancia utilizada para

. Esta imagen le llevó a la conclusión de que el calórico produce trabajo sólo por su descenso y que llega a la temperatura inferior sin que su cantidad haya disminuido. Basta, sostuvo Carnot, que el calórico pase del cuerpo caliente al cuerpo frío mediante una diferencia insignificante de temperaturas para que la variación de volumen produzca efectos mecánicos. ¿Cómo fue posible que Carnot, desconociendo que el calor se transforma en trabajo y mediante la suposición que la cantidad de calórico pasa por la máquina sin experimentar variación alguna, haya llegado a conclusiones exactas? Este sorprendente hecho se explica porque en la demostración de Carnot sólo se consideran las cantidades de calor que entran y salen a la temperatura superior, sin necesidad analizar qué ocurre con aquellas que salen a la temperatura inferior.

De esta manera se explica la paradoja de que Carnot haya llegado a un resultado correcto, utilizando una hipótesis errónea. Su obra, tan rica en ideas pasó inadvertida y pronto cayó en el olvido, a pesar de los esfuerzos del ingeniero Benoit Paul Emile Clapeyron (1799 – 1864) quien, en 1834, le dio forma analítica a los razonamientos de Carnot y les agregó comentarios de notable claridad. Cuando a mediados del siglo XIX William Thomson, futuro Lord Kelvin, buscó en París un ejemplar del libro de Carnot, a duras penas logró conseguirlo. Fue este científico, junto con el médico o alemán Rudolf Clausius, quienes retomaron el pensamiento de Carnot y coronaron su obra.

El hecho de que Carnot haya concebido al calor como un fluido indestructible le impidió entender uno de los principios fundamentales de la Termodinámica: la transformación de calor en trabajo y viceversa. De haberlo concebido así, quizás, hubiese tomado eso como punto de partida para llegar a sus resultados, por lo que sería considerado el Padre del Segundo principio de la Termodinámica.

En las Notas, entregadas por el hermano de Carnot a la Académie des Sciences, Carnot reconoce el error de sostener al calórico como fluido imponderable e indestructible, acepta las suposiciones de Rumford y de Davy, acerca de que el calor es “una forma de vibración” y propone la realización de una variedad de experimentos para comprobar la posibilidad de transformar calor en trabajo.

§ 2 – 4. Joule y el equivalente mecánico del calor

James Prescott Joule (1818 – 1889) fue el segundo hijo de un cervecero adinerado, lo que le permitió disponer de los medios para consagrar su vida a la investigación. Desde muy joven tuvo serios problemas de salud derivados de una lesión en su columna vertebral, por lo que no fue a la universidad. Tomó clases particulares de Física, Química y Meteorología con John Dalton pero, en general, fue un autodidacta aunque él mismo reconoció siempre, al igual que Michael Faraday, sus dificultades en Matemáticas. Su padre lo animó y le proporcionó un laboratorio en su propia casa.

recibir la acción del calor. La potencia motriz de una caída de agua depende de su altura y de la cantidad de líquido; la potencia motriz del calor también depende de la cantidad de calórico empleado y de lo que uno podría llamar — y que nosotros también llamaremos — la altura de su caída, es decir, la diferencia de temperatura de los cuerpos entre los cuales se produce el intercambio de calórico.

Joule era fanático de las mediciones. Vale la pena mencionar que estando de luna de miel se tomó el tiempo para inventar un termómetro especial con el cual midió la temperatura del agua en la cima y en el fondo de una cascada que había visitado con su esposa.

En su adolescencia publicó algunos trabajos referidos a la medición del calor desarrollado en los motores eléctricos.

A pesar de su salud precaria, en 1833 Joule tuvo que hacerse cargo de la cervecería, aunque sin descuidar sus labores científicas. En 1840 ya había encontrado la fórmula que describe el desarrollo de calor por una corriente eléctrica⁹³. Durante más de dos décadas se dedicó a medir

el calor producido en una gran variedad de procesos: en la agitación de agua y mercurio mediante paletas, haciendo pasar agua a través de pequeños agujeros para que la fricción la calentase. Provocó la expansión y compresión de gases para medir el calor absorbido o liberado en tales procesos. Incluso las mediciones de la temperatura de la cascada que efectuó en su luna de miel estaban basadas en el pensamiento de que la energía desarrollada en la caída de agua debía convertirse en calor, por lo que su temperatura en la base de la cascada debía ser mayor que su temperatura en la cima.

En todos esos casos calculó la cantidad de trabajo que había entrado en el sistema y la cantidad de calor que se liberaba y encontró, tal como Rumford había afirmado a fines del siglo XIX, que los dos estaban estrechamente relacionados. Una cantidad particular de trabajo siempre produce una cantidad particular de calor. De hecho, en valores actuales 4,184 newton x metro de trabajo equivalen a una caloría de calor. Esta relación se llama el "*equivalente mecánico de calor*".

De su carta a los editores del "*Philosophical Magazine*" para la publicación del artículo "*On the Existence of an Equivalent Relation between Heat and the ordinary Forms of Mechanical Power*" series 3, Vol. XXVII, p 205) extractamos los siguientes párrafos:

*"El aparato exhibido ante la Asociación consistía en una rueda de paletas de latón que trabaja horizontalmente en un recipiente con agua. El movimiento puede comunicarse a estas paletas por medio de los pesos, poleas, etc., exactamente de la misma manera que ha sido descrita en un trabajo anterior."**

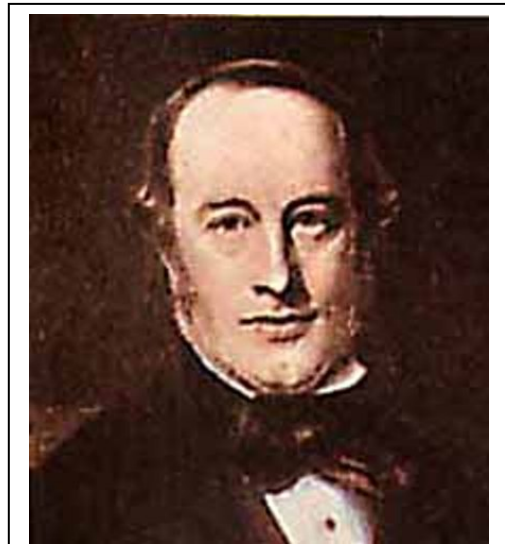


Figura 2.3. James Prescott Joule.

⁹³ Conocida como ley de Joule: el calor desarrollado es proporcional al cuadrado de la intensidad de corriente multiplicada por el valor de la resistencia del circuito.

* *Phil. Mag.* ser. 3, vol. xxiii, p. 436. La rueda de paletas usada por Rennie en sus experimentos sobre la fricción del agua (*Phil. Trans.* 1831, plate xi, fig. 1) era algo similar a la mía. Sin embargo, yo he empleado un mayor número de "flotadores" y también un correspondiente número de flotadores estacionarios a fin de prevenir el movimiento rotatorio del recipiente.

Las paletas se mueven con gran resistencia en el recipiente con agua, de modo que los pesos (cada uno de cuatro libras) descienden a la lenta velocidad de aproximadamente un pie por segundo. La altura de las poleas respecto de la tierra era doce yardas y, por consiguiente, cuando los pesos descendían de esa distancia tenían que ser enrollados de nuevo a fin de renovar el movimiento de las paletas. Después de que esta operación fuera repetida dieciséis veces, se determinó el aumento de la temperatura del agua por medio de un termómetro muy sensible y exacto.

Se realizó una serie de nueve experimentos de la manera anterior, y se hicieron nueve experimentos para eliminar los efectos de enfriamiento o calentamiento de la atmósfera. Después de reducir el resultado a la capacidad calorífica de una libra de agua, encontramos que por cada grado de calor evolucionado por la fricción del agua se había gastado una potencia mecánica igual a la que puede levantar un peso de 890 lb. a la altura de un pie.

Los equivalentes que yo ya he obtenido son; Primero: 823 lb., obtenido a partir de los experimentos magneto-eléctricos (Phil. Mag. ser. 3 Vol. XXVIII. pp. 263, 347); Segundo: 795 lb., deducido del frío producido por el rarefacción de aire (Ibid. May 1845, pág. 369); y tercero: 774 lb. de los experimentos (hasta aquí inéditos) en el movimiento de agua a través de tubos estrechos. Esta última clase de experimentos que es similar a la de la rueda de paletas. Podemos tomar como promedio de 774 y 890, un valor de 832 lb., como el equivalente deducido de la fricción de agua. En tan delicados experimentos, donde sólo se obtiene un único resultado difícilmente pueda esperarse otro que el exhibido anteriormente. Por consiguiente, puedo concluir que la existencia de una relación equivalente entre el calor y las formas ordinarias de potencia mecánica queda demostrada; y supone como 817 lb., el promedio de los resultados de tres clases distintas de experimentos, como el equivalente, hasta que se hayan hecho experimentos más exactos.

Cualquiera de sus lectores que son tan afortunados de residir en medio del paisaje romántico de Gales o Escocia podría, no dudo, confirmar mis experimentos probando la temperatura del agua en la cima y en la base de una cascada. Si mis cálculos son correctos, una caída de 817 pies generará un grado de calor, y la temperatura del río Niágara aumentará aproximadamente uno quinto de un grado por su caída de 160 pies.

Admitiendo la exactitud del equivalente que he mencionado, es obvio que la vis viva⁹⁴ de las partículas de una libra de agua a (digamos) 51° son iguales a la vis viva poseída por una libra de agua a las 50° más la vis viva que sería adquirido por un peso de 817 lb. después de haber caído en forma perpendicular desde una altura de un pie.”

La primera descripción completa de los experimentos y la conclusión de la existencia de una equivalencia completamente general entre el trabajo y el calor aparece recién en 1847. Su trabajo no sólo no fue elogiado por los científicos de la época sino que fue rechazado por varias revistas especializadas así como por la Royal Society. Este rechazo lo obligó a presentarlo en una conferencia pública cuyo título fue “*On Matter, Living Force, and Heat*” en Manchester. De esta manera consi-

⁹⁴ “Vis viva” (“living force”, para Newton) era el nombre dado por Leibniz al producto de la masa de un cuerpo en movimiento por el cuadrado de su velocidad ($m \times v^2$) que, obviamente tiene las dimensiones de energía.

guió que su discurso fuera publicado completo por el periódico *Manchester Courier*, en el que su hermano era crítico de música.

La indiferencia o el rechazo que provocó la tesis de Joule pudieron deberse, en parte al hecho que Joule carecía de formación académica y sus presentaciones carecían de un estilo ortodoxo y en parte debido al hecho que sus conclusiones estaban basadas sobre determinaciones de diferencias de temperaturas muy pequeñas. Joule usó inicialmente termómetros graduados a 0,020 °F y, más tarde, a 0,0050 °F, de modo que sus experimentos no nada eran espectaculares.

Finalmente, unos meses más tarde logró presentarlo ante de una reunión científica de la Universidad de Oxford en la British Association for the Advancement of Science y su presentación habría pasado casi inadvertida a no ser porque entre el público se encontraba un joven de 23 años llamado William Thomson, (y más tarde sería nombrado Lord Kelvin) cuyos comentarios sobre el trabajo de Joule fueron lo suficientemente sutiles y lógicos como para despertar el interés y el entusiasmo de varios científicos importantes, entre ellos George Gabriel Stokes, con lo que la reputación de Joule comenzó a consolidarse. El reconocimiento pleno vino en 1849 cuando Joule leyó un trabajo ante la Royal Society, siendo el propio Faraday su patrocinador. En este trabajo, Joule rehizo los cálculos sobre la base del método del calor liberado por el paso de una corriente eléctrica a través de una resistencia de platino encontrando el valor de 772 libras-fuerza por pie para incrementar la temperatura de una libra de agua en 1 °F⁹⁵.

Debemos aclarar que Joule no fue el primero en determinar el equivalente mecánico de calor. Rumford lo había intentado pero había encontrado un valor que era demasiado alto. Carnot había encontrado un valor relativamente bueno en 1829 pero no lo publicó y sus notas recién se conocieron en 1878, Julius Mayer había encontrado un valor bastante bueno cinco años antes que Joule. Pero el de Joule era — para su tiempo — muy exacto, y estaba apoyado en una variedad muy grande de cuidadosos datos experimentales y sobre todo contó con el apoyo incondicional de Thomson quien con sus argumentos forzó su aceptación por el mundo de la ciencia. Por tanto, él consiguió el crédito, y en su honor la unidad de trabajo en el Sistema Internacional se llama *joule* (4,184 joules equivalen a 1 caloría).

La determinación del equivalente mecánico del calor resolvió uno de los problemas existentes en la Mecánica desde la época de Newton: la falta de conservación de la energía mecánica cuando en el movimiento hay procesos de fricción.

Si el calor se reconoce como una forma de energía y, más aún, si se reconoce que la pérdida de energía mecánica a través de la fricción se debe a la disipación de una cantidad equivalente de calor, entonces surge la hipótesis de que esa energía total se conserva.

⁹⁵ Siendo 1 libra-fuerza por pie equivalente a 1,3558 J y el calor que absorbe 1 libra masa para aumentar su temperatura en 1°F 252,0 cal; resulta que el valor obtenido por Joule es de 4,153 J/cal, apenas un 0,7% por debajo del que se acepta actualmente.

Ésta es la hipótesis de la conservación de la energía que afirma que la energía no puede crearse ni destruirse, pero que puede cambiarse de una forma a otra. Ésta es una de las generalizaciones más importantes en la historia de la ciencia. Es tan importante en relación con el estudio de las interacciones de calor y trabajo que, aceptada como axioma, constituye el "Primer Principio de la Termodinámica".

En el siglo y medio desde su aceptación este principio ha sido puesto en duda varias veces, notablemente cuando fue descubierta la radioactividad y cuando fue estudiada en detalle la emisión radiactiva de electrones. A través del trabajo de hombres como Einstein y Pauli, el Primer Principio se ha reestablecido más firmemente que antes.

Aunque Joule reconoció el principio de la conservación de energía, y así lo hizo Mayer antes que él, la comunidad científica le acreditó el mérito a Hermann Helmholtz quien en 1847 publicó un trabajo donde fundamentaba explícitamente su generalización.

Durante 1850 – 1860 Joule siguió trabajando en colaboración con su joven amigo Thomson. Juntos demostraron que cuando a un gas se expande libremente, (contra el vacío) su temperatura desciende ligeramente. Esta observación, establecida en 1852, se llama “efecto Joule –Thomson” y ha servido de base para lograr temperaturas muy bajas al punto que ya a principios del siglo XX la aplicación de ese efecto mediante compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas permitió alcanzar valores cercanos al cero absoluto. El estudio de las capacidades caloríficas de los materiales a temperaturas tan bajas, condujo a la enunciación del llamado “Tercer Principio de la Termodinámica” que comentaremos más adelante.

Joule fue elegido miembro de la Royal Society en 1850, recibió la medalla Copley⁹⁶ en 1866 y fue presidente de la Asociación Británica para el Avance de Ciencia en 1872 y en 1887.

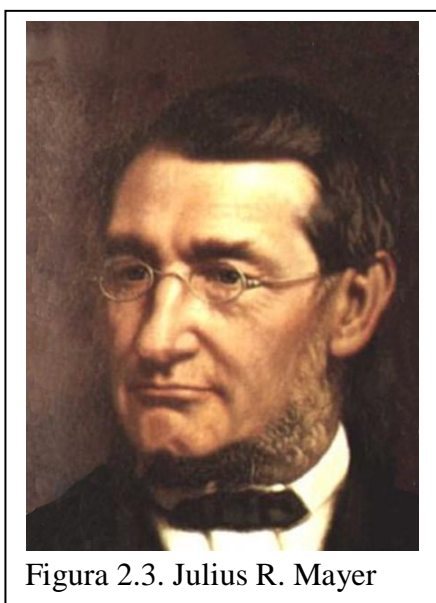


Figura 2.3. Julius R. Mayer

§ 2 – 5. La conservación de la energía y sus descubridores. Mayer y Helmholtz

La Historia muestra a menudo que un gran descubrimiento es realizado casi simultáneamente por varios investigadores. Eso mismo ocurrió con el Primer Principio de la Termodinámica. Carnot no pudo entreverlo debido a su concepción de que el calórico era una sustancia indestructible que se transfería de una fuente caliente a una fuente fría. Joule se limitó a establecer la equivalencia entre dos magnitudes pero sin plasmar en sus artículos ninguna afirmación acerca de la imposibilidad de generar trabajo sin otro consumo de energía. El mérito de enunciar

⁹⁶ La medalla Copley es la distinción máxima (aparte del ejercicio de la Presidencia) que otorga la Royal Society.

por primera vez ese principio le correspondió a una persona que no era “físico” sino un modesto médico alemán llamado Julius Robert Mayer (1814-1878).

Mayer, nacido en Heilbronn, era hijo de un boticario y se recibió de médico en la Universidad de Tübingen. En febrero de 1840, a la edad de 26 años, emprendió un viaje a Java, como médico de a bordo en un barco holandés. Durante el largo viaje tuvo muchos ratos de ocio los que dedicó a la meditación y a la lectura. Particularmente se interesó en temas de Física, pero los libros que leía a bordo del barco no le satisfacían. Los fenómenos descritos en el material que llevaba, le parecían incoherentes; a menudo se encontraba con la descripción de efectos de los cuales no había interpretación de las causas, o por el contrario, causas que parecían carecer de efectos. ¿Cómo explicar el origen del calor de frotamiento? se preguntaba ¿Existe alguna similitud entre el calor liberado por rozamiento y el calor animal, producido por la combustión fisiológica de los alimentos? En este tipo de problemas ocupaba su tiempo libre. Al llegar a Java, tuvo que sangrar a algunos tripulantes y observó sorprendido que su sangre venosa era más roja bajo el calor tropical que en el frío invierno del norte de Europa. Para encontrar una explicación a este fenómeno, Mayer se formuló la hipótesis de que, gracias a la temperatura ambiente más elevada, el cuerpo no necesita — para mantener su temperatura constante — una combustión tan intensa de los alimentos como en las latitudes frías y, por lo tanto, en un clima cálido la sangre venosa tiene mayor proporción de oxígeno no utilizado. Esto es lo que le confiere su brillante tinte rojo⁹⁷. Al comprobar que la sangre venosa de un individuo en reposo es más roja que cuando el individuo despliega una actividad física intensa comenzó a relacionar dos cosas tan distintas como el calor y el trabajo mecánico. Estimó que son como “*dos aspectos del mismo ser, transformables el uno en el otro*”. Allí, en Surabaya, Mayer comenzó a pensar en el sentido del principio de la conservación de la energía.

En julio de 1841, de regreso a Alemania, Mayer envió una exposición de su descubrimiento al físico berlinés Johann Poggendorff, director de la revista "*Annalen der Physik*". Sin embargo, Poggendorff no la publicó. El rechazo de Poggendorff tuvo una consecuencia ventajosa: Mayer escribió una nueva memoria, dando a su teoría una forma más concisa y exacta cuyo título es "*Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*"⁹⁸. La suerte le acompañó esta vez. Apenas redactada, su disertación fue publicada en la revista de los dos famosos químicos Justus von Liebig y Friedrich Wöhler: "*Annalen der Chemie und Pharmacie*"⁹⁹. De esta publicación merecen destacarse algunos párrafos:

“¿Qué entendemos nosotros por “Fuerzas”?¹⁰⁰ y ¿Cómo se relacionan las diferentes fuerzas entre sí? En tanto que el término materia implica la posesión, por el objeto al que se

⁹⁷ El color rojo más intenso se debe a que el catión Fe^{2+} de la hemoglobina no está combinado con el oxígeno que transporta la sangre.

⁹⁸ Comentarios sobre las Fuerzas de Naturaleza Inorgánica.

⁹⁹ 43, 233 (1842).

¹⁰⁰ Mayer no empleó la palabra energía, la llamó fuerza. No obstante, el concepto actual de la energía aparece claramente desde su primer escrito. Cinco años más tarde, Helmholtz seguiría hablando de “la conservación de la fuerza”. Fue el ingeniero escocés William John Macquom Rankine quien en 1855 introdujo a palabra “energía” en la Física en su libro *Outlines of the Science of Energetics*. Los físicos solían usar también el término “trabajo mecánico”, creado por los franceses Gaspard Coriolis y Jean Victor Poncelet, hacia 1825. Este último propuso como unidad de trabajo mecánico al kilográmetro.

aplica, de propiedades muy definidas, como peso y extensión; la término fuerza lleva la idea de algo desconocido, indescifrable, e hipotético” ... “Las fuerzas son causas: concordantemente, podemos respecto a ellas hacer aplicación plena del principio “*causa aequat effectum*”. Si la causa “*c*” tiene el efecto “*e*”, entonces $c = e$; si, a su vez, “*e*” es la causa de un segundo efecto “*f*”, tenemos $e = f \dots = c$. En una cadena de causas y efectos, un término o una parte de un término no puede nunca volverse igual a nada, tal como simplemente surge de la naturaleza de una ecuación. A esta primera propiedad de todas las causas la llamamos su indestructibilidad”.

“... Si la causa dada “*c*” ha producido un efecto “*e*” igual a sí mismo, se tiene que en ese mismo acto cesó de ser “*c*” y se ha vuelto “*e*” ... debemos considerar a estas magnitudes como formas diferentes bajo las cuales el mismo objeto hace su aparición. Esta capacidad de asumir varias formas es la segunda de las propiedades esenciales de todas las causas. Tomando juntas ambas propiedades, podemos decir, las causas son (cuantitativamente) **indestructibles** y (cualitativamente) objetos **convertibles**.

Dos clases de causas ocurren en la naturaleza que, según la experiencia, nunca pasan de una a otra. La primera clase consiste en tales causas como las que poseen las propiedades de peso y impenetrabilidad; éstos son tipos de Materia: la otra clase se compone de causas que simplemente carecen de las propiedades mencionadas, a saber las Fuerzas, también llamadas Imponderables, debido a la propiedad negativa que se ha indicado. Las fuerzas son por consiguiente objetos imponderables **indestructibles** y **convertibles**.”

“... En innumerables casos vemos cesación del movimiento sin que el cuerpo que lo experimenta haya causado otro movimiento o levantado un peso; Una vez en existencia una fuerza no puede aniquilarse, sólo puede cambiar su forma; y la pregunta que surge por consiguiente es, ¿Qué otras formas de fuerza son capaces de asumir las que hemos nombrado como fuerza de caída y movimiento? ¹⁰¹”

“... si frotamos dos chapas metálicas, vemos desaparecer el movimiento mientras que por otro lado, hace su aparición calor, y ahora sólo tenemos que preguntar si el movimiento es la causa de calor, si el movimiento no tiene algún otro efecto que la producción de calor, y si el calor tiene alguna otra causa que el movimiento.

“... Si suponemos que una cierta cantidad de movimiento “*v*” se gasta en la conversión por frotamiento de una sustancia *m* a *n*, entonces debemos tener $m + v = n$, y cuando *n* es reconvertida en *m*, se tendrá $n = m + v$; *v* debe aparecer de nuevo en alguna u otra forma. Mediante la fricción continua de dos placas metálicas en forma continuada durante un tiempo muy largo, podemos causar gradualmente la cesación de una inmensa cantidad de movimiento ... Sin el reconocimiento de un conexión causal entre el movimiento y calor, es tan difícil explicar la producción de calor como dar cuenta del movimiento que desaparece.”

¹⁰¹ Para Mayer, la “fuerza de caída” es lo que hoy en día se entiende como energía potencial y “movimiento” como energía cinética.

Más adelante estableció una diferencia notoria con la exposición de Carnot. Mientras Carnot consideraba que el “calórico” era un fluido indestructible que se transfería en virtud de una diferencia de temperaturas, Mayer puntualizó la conversión de una forma en otra:

“... nos inclinamos a inferir más bien que, antes de que pueda transformarse en calor, el movimiento — sea simple, o vibratorio como en el caso de luz o calor radiante, etc. — debe dejar de existir como movimiento.”

“Si la fuerza de caída y movimiento son equivalentes al calor, el calor también debe ser naturalmente equivalente al movimiento y la fuerza de caída. Así como el calor aparece como un efecto de la disminución de volumen y de la cesación de movimiento, también el calor debe desaparecer como una causa cuando sus efectos se producen en la forma de movimiento, expansión, o elevación de un peso”

Mayer indicó un método para calcular el equivalente mecánico del calor, o sea el número de los kilogrametros equivalentes a una gran caloría. Sabiendo que la diferencia de los calores específicos de los gases simples, entonces conocidos, es constante y sobre la base de que esa diferencia se debe al calor adicional que necesita absorber el gas para efectuar el trabajo de expansión al mismo tiempo que aumenta su temperatura, encontró un valor del equivalente igual a 365 kilogrametros por kilocaloría.

“¿Cuán grande es la cantidad de calor que corresponde a una cantidad dada de movimiento o de fuerza de caída? Por ejemplo, debemos determinar cuán alto exige ser levantado un peso sobre la tierra para que la fuerza de la caída pueda ser equivalente a un aumento de la temperatura de un peso igual de agua de 0° a 1 °C”

El esfuerzo por mostrar que semejante ecuación es la expresión de una verdad física puede considerarse como la conclusión de los comentarios anteriores.

“Aplicando los principios que han sido divulgados sobre las relaciones que subsisten entre la temperatura y el volumen de gases, encontramos que el hundimiento de una columna del mercurio por la que un gas está comprimido es equivalente a la cantidad calor liberado por la compresión; y de aquí se sigue que si la razón entre la capacidad calorífica de aire bajo la presión constante y su capacidad bajo el volumen constante, se toma como $-1,421$; el calentamiento de un peso dado de agua de 0° a 1°C corresponde a la caída de un peso igual desde una altura de aproximadamente 365 metros.”

Finalmente hace una observación sobre la eficiencia de las máquinas de vapor:

“Si comparamos con este resultado el funcionamiento de nuestras mejores máquinas de vapor, vemos cuán pequeña es la parte del calor aplicado bajo la caldera que realmente se transforma en movimiento o la elevación de pesos; y esto puede servir como justificación para los esfuerzos para producir movimiento aprovechable por algún otro método como el gasto de la diferencia química entre el carbón y oxígeno - más particularmente por la transformación en el movimiento de electricidad obtenido por medios químicos.”

En 1848, Victor Regnault demostraría que los cálculos de Mayer eran 15% menores que los reales. Como Mayer no disponía de valores numéricos precisos para los calores específicos de los gases, su cálculo del equivalente no podía ser exacto, aunque su método haya sido impecable.

El primer trabajo referido a las “fuerzas de la naturaleza inanimada” fue enriquecido por Mayer tres años más tarde (1845) en una segunda y más enjundiosa memoria que se extendía a los fenómenos orgánicos. En esta memoria reafirma que las formas de energía pasan por perpetuas metamorfosis, sólo su cantidad permanece constante a través de todos los cambios:

"No hay, en realidad, más que una sola y única fuerza. En cambios eternos circula a través de la naturaleza muerta y viviente. Ningún proceso es concebible sin cambio de sus formas."

Finalmente, en 1848, en un tercer escrito las conclusiones las extendió al Universo, llegando a afirmar que la fuente última de todas las energías sobre la Tierra, tanto inanimadas como vivientes, es la energía solar. Esa energía proviene o de la contracción del Sol o de algún choque anterior de este con un meteorito, en cuyo caso, la energía cinética se habría convertido en energía radiante. (Helmholtz y Kelvin le dieron crédito a esta última idea)

Las ideas de Mayer chocaron con la indiferencia y aun con la incompreensión de parte de los físicos. Cuando en 1848, después de las demostraciones de Helmholtz y los experimentos de Joule, el principio de la conservación de la energía comienza a llamar la atención de los investigadores, Mayer reclamó la paternidad de la idea pero la misma le fue negada. En la pequeña ciudad de Heilbronn, donde vivía, se le consideró un megalómano que se atribuía méritos de otros. El año 1849 estuvo signado por varias desgracias, murieron dos de sus hijos y su hermano estuvo involucrado en actividades revolucionarias. Bajo el peso de tantas amarguras, entró en un estado de tal depresión que intentó suicidarse arrojándose desde la ventana de un tercer piso. Falló en el intento, fracturándose gravemente las piernas que lo dejarían inválido por vida. Este acto de desesperación indujo a su familia a encerrarlo en un hospicio para enfermos mentales, donde este hombre, uno de los más lúcidos que Alemania diera a la ciencia, pasó dos años sometido a los tratamientos más crueles. Luego se recluyó en su casa y nadie supo nada de él al punto que cuando en 1858, Liebig leyó su trabajo de 1845, lo mencionó como “el difunto Doctor Mayer”. Por fin, en la última fase de su vida tuvo un reconocimiento a su trabajo: el físico inglés John Tyndall, sucesor de Faraday en la Royal Society, defendió el derecho de Mayer a ser el primero en establecer el Primer Principio y así lo expresó en su libro *“Heat as a mode of Motion”*. Ese reconocimiento también se lo dio Helmholtz quien en 1863 afirmó *“La posibilidad de que [el principio de equivalencia] sea una aplicación universal fue enunciada por primera vez por el Dr. Julius Robert Mayer – un médico de Schwaben que ahora vive en Heilbronn — en 1842”*¹⁰². Tuvo también su reconocimiento en Alemania cuyo gobierno lo honró en 1867 con el derecho a incluir “von” en su apellido, distinción equivalente al de Caballero que otorga la corona británica. En 1871, recibió la medalla Copley. Algunos científicos alemanes llegaron a llamarlo “el Galileo alemán”

¹⁰² Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz: *On The Conservation Of Force*, 1863.

Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821 – 1894) es otro de los considerados padres del Primer Principio de la Termodinámica. En 1843 se graduó en Medicina en el Instituto Real de Medicina y Cirugía Friedrich – Wilhelm, en Berlín y fue asignado a un regimiento militar en Potsdam donde ocupaba su tiempo libre haciendo investigación sobre temas de fisiología. Estaba especialmente interesado en demostrar que la fuerza muscular derivaba de procesos químicos y fisiológicos. “Si existiera alguna fuerza vital, razonaba, se tornaría posible un *perpetuum mobile*”. Helmholtz trató de vincular el problema del calor animal con la fuerza mecánica producida por la acción muscular. Para ese propósito era importante demostrar que el calor se producía en el mismo músculo. Para corroborar su idea armó un dispositivo consistente en una termocupla muy sensible unida a un galvanómetro estático y una bobina amplificadora que podía detectar diferencias de temperaturas del orden del milésimo de Celsius. Mediante cuidadosos experimentos realizados sobre las patas de las ranas, Helmholtz puso en evidencia que el calor se generaba directamente en el tejido muscular y que era causado por procesos químicos. Además demostró que la producción de calor en los nervios era despreciable (con lo que la “teoría vital” podía ser descartada sobre bases empíricas)

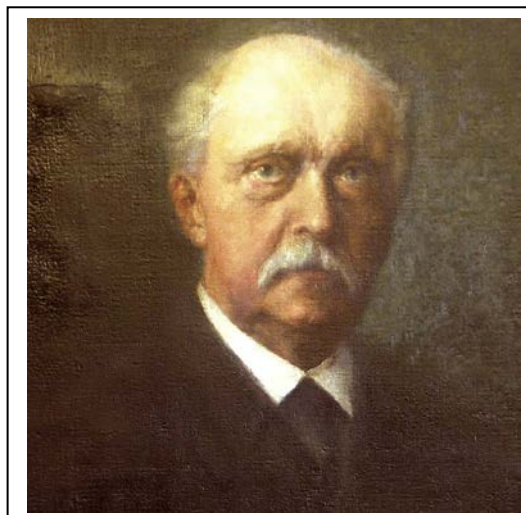


Figura 2.4. H.L.F. von Helmholtz

dos sobre las patas de las ranas, Helmholtz puso en evidencia que el calor se generaba directamente en el tejido muscular y que era causado por procesos químicos. Además demostró que la producción de calor en los nervios era despreciable (con lo que la “teoría vital” podía ser descartada sobre bases empíricas)

Los resultados de esta investigación experimental sobre la fuente del calor animal lo condujeron a escribir su “*Über die Erhaltung der Kraft*” donde analizó los principios matemáticos subyacentes a la conservación de la energía. Este trabajo ofrece una reinterpretación de resultados conocidos sobre la base de la conservación de la “fuerza” cuyo trasfondo es, por un lado, la aceptación de la imposibilidad de un *perpetuum mobile artificiae* y por el otro la hipótesis newtoniana de fuerza.

El 23 de julio de 1847, Helmholtz presentó su “*Erhaltung*” en la *Physikalische Gesellschaft*. Sin embargo, tanto Heinrich Gustav Magnus como Poggendorff presentaron tantas objeciones que la publicación en los *Annalen* de Poggendorff fue rechazada. El ensayo fue finalmente publicado en Berlín por Reimer.

La edición de Reimer del “*Erhaltung*” contiene una introducción de carácter metodológico y filosófico. Los seis capítulos siguientes tratan diversos problemas físicos. Los primeros dos capítulos, — “El principio de la conservación de la “*vis viva*” y “El principio de la conservación de la fuerza” — están dedicados a formular el principio de la conservación de la energía. Los siguientes cuatro capítulos están dedicados a las aplicaciones del principio en los siguientes campos: “Mecánica”, “Termología”, “Electrostática y galvanismo” y “Magnetismo y electromagnetismo”.

La estructura del “*Erhaltung*” establece dos suposiciones físicas (“*physikalischen Voraussetzung*”): la existencia de fuerzas newtonianas centrales y la imposibilidad del *perpetuum mobile*. Apunta al logro de cuatro relevantes objetivos metodológicos a) establecer la equivalencia entre calor y trabajo, b) deducir como consecuencia (“*Folgerungen*”) de esa equivalencia una ley teórica (“*die Herleitung der aufgestellten Sätze*”): el principio de la conservación de la energía c) comparar

este principio general con las leyes empíricas ("*erfahrungsmässigen Gesetzen*") y d) comprobar la vigencia del principio de conservación en los fenómenos naturales ("*Naturerscheinungen*") en diversos campos de la Física.

De esta manera, Helmholtz intentó ofrecer una variante respecto de las demás investigaciones referidas a los problemas de conservación o a una formulación específica de las cantidades conservadas en los distintos procesos. Propuso que las leyes empíricas no sólo deben contrastarse con los fenómenos naturales sino con un principio general. No es de extrañar, entonces el rechazo de Magnus y Poggendorff al trabajo de un joven fisiólogo que sin presentar más resultados experimentales que las investigaciones sobre el calor desarrollado por las patas de las ranas durante las contracciones musculares, le agregaba nuevos niveles a la práctica corriente de la Física.

En el primer capítulo Helmholtz trata de demostrar la equivalencia de sus dos suposiciones básicas (fuerzas centrales e imposibilidad de *perpetuum mobile*) a través del análisis del principio de la *vis viva*. Su razonamiento parte de la enunciación del principio de la imposibilidad de *perpetuum mobile*:

“Comenzaremos nuestro análisis a partir de la suposición de que es imposible producir continuamente fuerza motriz de la nada” (p. 7)

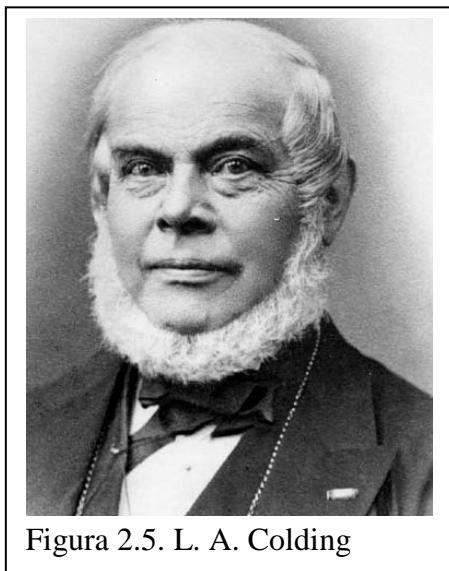


Figura 2.5. L. A. Colding

La suposición de que el trabajo no puede producirse continuamente de la nada lo lleva a la conservación de la energía cinética.

Este principio lo aplica a una variedad de situaciones. Demuestra que en varias situaciones en donde la energía parece haber desaparecido, en rigor lo que hay es una conversión en energía térmica. Esto ocurre en las colisiones, en la expansión de gases, en la contracción muscular y en otros casos.

No podemos dejar de mencionar a otro de los científicos que establecieron independientemente el principio de la conservación de la energía. **Ludvig August Colding** (1815 – 1888) fue un ingeniero dinamarqués que en 1843 enunció la ley en su generalidad. “*Los fenómenos en el mundo físico*”, aseguró, “*no son más que metamorfosis de una fuerza única que permanece siempre igual en su cantidad*”. Colding realizó también un conjunto de experimentos sobre el calor liberado en la fricción de metales aunque sus resultados no son tan precisos como los de Joule. Sus opiniones se opacan al tornarse metafísicas. En efecto, mediante una serie de razonamientos metafísicos terminó por considerar que la energía es una entidad inmaterial de naturaleza espiritual.

§ 2 – 6. Lord Kelvin, temperatura absoluta, máquinas térmicas y Segundo Principio

William Thomson, nació en Belfast el 26 de junio de 1824 y cuando tenía siete años, su padre fue nombrado profesor de Matemáticas en la Universidad de Glasgow por lo que la familia se tras-

ladó allí. William fue un niño tan precoz que a los ocho años asistía como alumno libre a las clases de su padre. A los diez años pudo matricularse oficialmente obteniendo su primer grado académico antes de cumplir los catorce. Más tarde, fue a estudiar al St, Peter College para especializarse en Matemáticas. Luego de graduarse, y con sólo 21 años, ocupó la cátedra de Física en la Universidad de Glasgow en la que permaneció durante cincuenta y tres años. Desde épocas muy tempranas estuvo interesado por los problemas de transmisión de calor. Tenía sólo quince años cuando se publicó su primer trabajo en los *Proceedings of the Cambridge Mathematical Society*. Ese trabajo estaba relacionado con el análisis matemático del flujo de calor. También, antes de graduarse en Cambridge, estuvo unos meses trabajando con Victor Regnault en el Collège de France, Paris. Por ese entonces Regnault se ocupaba en problemas de termometría, tratando de establecer una escala universal y objetiva que se independizase de la naturaleza del material termométrico, tema que apasionó a Thomson.

En 1847, Thomson asistió a una reunión científica que ofrecía la Universidad de Oxford en la British Association donde Joule exponía sus experimentos sobre la equivalencia entre trabajo y calor. Thomson quedó muy impresionado con las palabras de Joule:



Figura 2.6. William Thomson

*“Having proved that the heat is generated by the magneto-electrical machine, and that by means of the inductive power of magnetism, we can diminish or increase at pleasure the heat due to chemical changes, it became an object of great interest to inquire whether a constant ratio existed between it and the mechanical power gained or lost”.*¹⁰³

Entusiasmado por la descripción que hacía Joule de sus aparatos para medir temperaturas y avizorando la posibilidad de verificar la constancia de la relación de equivalencia, Thomson le propuso a Joule efectuar algunos trabajos en común, siendo ese el inicio de una fructífera camaradería que duraría de por vida.

Sus concepciones acerca del calor y del Primer Principio están plasmadas en su memoria: *“On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from, Mr. Joule’s equivalent of a Thermal Unit and M. Regnault’s Observations on Steam”*. *Phil. Mag.* 4 (1852)

“La teoría dinámica del calor así establecida por Sir Humpry Davy, fue extendida al calor radiante al descubrirse ciertos fenómenos, especialmente aquellos referidos a la polarización del calor radiante, que suministran una evidencia — que es excesivamente probable — de que el calor que se propaga a través del “espacio vacío” o a través de sustancias diatermanas consiste en ondas o vibraciones transversales en el medio que nos rodea.

¹⁰³ Habiendo probado que el calor es generado por la máquina electromagnética y que mediante la potencia inductiva del magnetismo podemos disminuir o aumentar a gusto el calor debido a los cambios químicos, se tornó un objeto de gran interés averiguar si existe una relación constante entre ese calor y la potencia mecánica ganada o perdida.

3) Tanto los recientes descubrimientos hechos por Mayer y Joule [2] sobre la generación de calor mediante la fricción de fluidos en movimiento como por la excitación electromagnética de corrientes galvánicas serían suficientes para demostrar la naturaleza inmaterial del calor y de esa manera ofrecerían una perfecta confirmación de las opiniones de Sir Humpry Davy.

4) Considerando que se ha establecido así que el calor no es una sustancia sino una forma dinámica de un efecto mecánico percibimos que debe haber una equivalencia entre trabajo mecánico y calor como entre causa y efecto. La primera aseveración de este principio parece estar en *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* [3], de Mayer que contiene algunos puntos de vista correctos respecto a la convertibilidad mutua entre calor y efecto mecánico junto con una falsa analogía entre la caída a tierra de un peso y la disminución del volumen de una sustancia continua sobre el cual se basó el intento de encontrar numéricamente el equivalente mecánico de una cantidad de calor. En un trabajo publicado unos catorce meses después "Sobre los Efectos Calóricos del Electromagnetismo y el Valor Mecánico del Calor" [4] el Sr. Joule, de Manchester, expresó muy claramente las consecuencias relativas a la convertibilidad mutua entre el calor y el efecto mecánico que resultan del hecho que el calor no es una sustancia sino un estado de movimiento e investigó sobre los incuestionables principios de las "relaciones numéricas absolutas" de acuerdo con las cuales el calor está conectado con la potencia mecánica verificando experimentalmente que cada vez que se genera calor a partir de acciones puramente mecánicas, y no se produce otro efecto, ya sea por fricción de fluidos o por la excitación electromagnética de corrientes galvánicas, la misma cantidad de calor es generada por el mismo monto de trabajo gastado y determinó la cantidad real de trabajo en libras - pie requeridas para generar una unidad de calor que él llamó "el equivalente mecánico del calor". Desde la publicación de ese trabajo, el Sr. Joule ha hecho numerosas series de experimentos para determinar con la mayor precisión posible el así definido equivalente mecánico del calor y ha dado cuenta de ello en varias comunicaciones a la British Association, al *Philosophical Magazine*, a la Royal Society, y al *Institut Français*.

[2]En Mayo de 1842, Mayer anunció en los *Annalen de Wöhler y Liebig*, que había elevado la temperatura del agua de 12° a 13° Cent. por agitación. En agosto de 1843, Joule anunció en la *British Association* que "Se desarrolla calor en el pasaje de agua a través de tubos estrechos;" y que había obtenido un grado de calor por libra de agua de la fuerza mecánica capaz de elevar 770 libras a una altura de un pie" y que se genera calor cuando se gasta trabajo en convertir una máquina magneto eléctrica en una máquina electro magnética. (Ver su trabajo "On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, y "On the Mechanical Value of Heat."-*Phil. Mag.*, Vol. XXIII., 1843.)

[3]*Annalen de Wöhler y Leibig*, May, 1842.

[4]British Association, August, 1843; and *Phil. Mag.*, September, 1843.

Una de las más importantes contribuciones de William Thomson a la ciencia es la escala termodinámica, o absoluta, de temperaturas, que elaboró sobre la base de la máquina térmica reversible ideada por Carnot y que en rigor se fundamenta en el Segundo principio de la Termodinámica. Las ideas que había analizado en sus trabajos con Regnault podían ahora plasmarse en un sistema que fuera independiente del material termométrico. Si cualquier artefacto que opere cíclicamente en

forma reversible entre dos temperaturas extremas tiene la misma eficiencia, cualquiera sea el material que forme dicho artefacto o la manera de efectuar la transformación cíclica, esa eficiencia puede usarse para establecer una escala absoluta de temperaturas — es decir, una escala que sea independiente del material termométrico o de la estructura del termómetro. Tal escala pone el punto de fusión del hielo a 273° C; su punto inicial es pues el mismo cero absoluto que Gay-Lussac, cinco décadas antes, dedujera del coeficiente de dilatación de los gases.

Refiriéndose a la definición de temperatura y a la escala absoluta Kelvin escribió:

Definición de temperatura y suposición termométrica general: si se ponen en contacto dos cuerpos y ninguno le transfiere calor a otro se dice que sus temperaturas son las mismas, pero si uno le transfiere calor al otro se dice que su temperatura es mayor [...] Las temperaturas de dos cuerpos son proporcionales a las cantidades de calor absorbidas o cedidas respectivamente por un sistema material sujeto a un ciclo completo de operaciones termodinámicas perfectamente reversibles [...] o, los valores absolutos de dos temperaturas están uno a otro en la proporción del calor absorbido o cedido en un dispositivo termodinámico perfecto que trabaja con una fuente y un refrigerador a mayor y menor temperatura, respectivamente.

La convención particular es que la diferencia entre los puntos de congelación y ebullición del agua bajo la presión atmosférica estándar se llame 100 grados. La determinación de las temperaturas absolutas de los puntos fijos debe ser efectuada mediante las observaciones que indiquen la eficiencia de un dispositivo termodinámico perfecto siendo las temperaturas mayor y menor, respectivamente, las de la fuente y el refrigerador. La clase de observación que mejor se adapta para este objeto fue inventada por Mr. Joule cuyos trabajos entre 1844-9 establecieron las bases de la teoría y abrieron las puertas a la investigación experimental y ha sido llevada a cabo por él, conjuntamente conmigo ... En lo que respecta a esta determinación, el mejor resultado que hasta ahora hemos podido obtener es que la temperatura de congelación del agua en la escala absoluta es 273,7 y consecuentemente, el punto de ebullición es 373,7". "On the Dynamical Theory of Heat" Part VI, Thermolectric Currents. Phil. Mag. 4 (1852)

En la parte titulada “*Fundamental Principles in the Theory of the Motive Power of Heat*” aparece el enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica, establecido como proposición:

*“It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects”*¹⁰⁴.

¹⁰⁴ Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener un efecto mecánico de cualquier porción de materia enfriándola por debajo de la temperatura del objeto más frío del entorno. Hay una nota al pie: “Si este axioma fuese negado para todas las temperaturas debería admitirse que podría ponerse a trabajar una máquina autopropulsada y que produzca efectos mecánicos por enfriamiento del mar o de la tierra sin otro límite que la pérdida total de calor de la tierra o del mar o de todo el mundo material.

A lo largo del tiempo, Kelvin fue modificando el enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica. De este tema nos ocuparemos en detalle en la tercera parte de este trabajo.

No menos famosos que sus contribuciones teóricas a la ciencia fueron sus instrumentos para mediciones eléctricas, el electrómetro absoluto, el electrómetro de cuadrantes y sus amperímetros. Kelvin fue también el creador del compás compensado, cuyas indicaciones no son perturbadas por las partes metálicas del navío. Otra invención de orden naval, su *Tide predictor*, permite prever las curvas de las mareas. La más famosa de sus realizaciones técnicas es, sin duda, el *siphon recorder*, aparato receptor para cablegramas (1867), gracias al cual después de tantos ensayos infructuosos pudo tenderse un cable submarino que cruzando el Atlántico unió las comunicaciones entre Londres y Nueva York¹⁰⁵. Estos éxitos dieron a su genio inventivo celebridad mundial, mas ellos sólo forman una parte — y no la más importante — de su obra. El interés de Thomson volcado en sus comienzos sobre todo a los fenómenos térmicos, termoeléctricos y electrostáticos, se volcó después hacia la cosmología y la física del planeta, a las que enriqueció con valiosas investigaciones sobre el magnetismo terrestre y la electricidad atmosférica.



Figura 2.7. R.J.E. Clausius

Sus restos descansan en el mausoleo de los reyes británicos, en la Abadía de Westminster muy próximo a los de Isaac Newton.

§ 2 – 7. Clausius y la entropía

Si a Carnot no lo hubiese sorprendido la muerte a una edad tan temprana quizás sus notas se hubiesen publicado diez o quince años antes que los trabajos de Joule y Kelvin y hoy estaríamos reconociendo en él al primer científico que no sólo estableció que el calor se transforma en trabajo mediante una relación de equivalencia regida por el principio general de la conservación sino que su trabajo sobre las máquinas térmicas que operan reversiblemente podrían haberlo conducido a la formulación del Segundo Principio. Esto último ocurriría un cuarto de siglo después de la publicación de las “*Reflexions*” gracias a Clausius quien, con justicia, es considerado uno de los padres de la Termodinámica y el primero en formular (en 1850) el Segundo Principio.

Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 -1888) nació en Köslin (actualmente Koszalin, Polonia) sexto hijo de un maestro de escuela quien tuvo dieciocho hijos, estudió en las universidades de Berlín y Halle. Debutó como profesor en la escuela de artillería, en Berlín. Durante la guerra francoprusiana, se enroló voluntariamente en el servicio sanitario y fue condecorado por *los dos* gobiernos en

¹⁰⁵ El invento y la consultoría de Thomson fueron factores tan decisivos para este logro que, cuando el Parlamento decidió nombrarlo Barón (Par del Rey) y Thomson tuvo que elegir su título, estuvo a punto de elegir el de Lord Cable. Finalmente optó por Lord Kelvin of Largs siendo Kelvin un riacho de Largs, en las proximidades de la Universidad de Glasgow.

lucha. Jamás hizo experimentos, fue un teórico puro. A pesar de su excepcional capacidad matemática, nunca perdió de vista el significado físico de las ecuaciones matemáticas y, además, supo deducir admirables conclusiones de los resultados empíricos de otros. Siempre atento al sentido físico de los símbolos, al tratar matemáticamente el problema de Carnot, descubrió la noción fundamental de la entropía, que había pasado inadvertida a Carnot, Clapeyron y aun a William Thomson, que se acercó a ella en su primer estudio (1849), sin reconocerla.

Carnot había afirmado que en el funcionamiento de cualquier máquina térmica el calor pasa de los cuerpos calientes a los fríos. Para hacer pasar calor en sentido opuesto, agregó Clausius, de los cuerpos fríos a los calientes, es necesario invertir un trabajo por lo menos igual a aquel que produciría el correspondiente proceso inverso. *El calor no puede ascender espontáneamente de la temperatura baja a la superior.* Esta es la ley que Clausius enuncia en su memoria "*Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus ableiten lassen*" (Poggendorffs "Annalen", 1850). 1850 se considera como el año de nacimiento de la Termodinámica, de la cual la afirmación de Clausius es uno de sus pilares. Hoy se suele llamar a esa afirmación: su Segundo Principio, siendo el primero el de la conservación de la energía. En ese trabajo encontramos por primera vez, un claro rechazo a la conservación del calor mientras que, sin embargo, mantiene la validez del teorema de Carnot. Clausius demostró que ese teorema podría además derivarse de otro argumento, en el cual la conservación del calor era remplazada por el principio de equivalencia de Mayer y Joule afirmando que se puede producir calor a partir del trabajo y viceversa, con una tasa de conversión universal ($J = 4,2 \text{ Nm/cal}$). Esto es para Clausius la "primera ley de la termodinámica". De este trabajo rescatamos:

"Cuando un cuerpo cualquiera cambia de volumen, al mismo tiempo, por regla general, se produce o consume trabajo mecánico. Pero en la mayoría de los casos no es posible determinar a éste con exactitud, porque junto con el trabajo exterior se produce también comúnmente un trabajo interior desconocido. Para sortear este inconveniente, Carnot empleó el ingenioso método, ya mencionado anteriormente, de hacer experimentar al cuerpo diferentes transformaciones consecutivas, ordenadas de tal manera que al final vuelva exactamente a su estado primitivo. Entonces, si en alguna de las transformaciones se ha realizado trabajo interior, éste debe quedar exactamente anulado por el de las otras, y se tendrá la seguridad de que el trabajo exterior que eventualmente se produzca en las transformaciones será también el trabajo total..."

Luego de utilizar un diagrama de Clapeyron para representar el ciclo de Carnot llegó a la conclusión:

"El exceso del primer trabajo (la expansión isotérmica) sobre el último (la compresión isotérmica) debe considerarse como el trabajo total producido durante las transformaciones, y está representado por el cuadrilátero $abcd$."¹⁰⁶ Si todo el proceso antes descripto se

¹⁰⁶ El tramo ab corresponde a una transformación isotérmica a la temperatura más alta, el tramo bc a una transformación adiabática que lleva el sistema a la temperatura más baja, el tramo cd representa la transformación isotérmica a la temperatura más baja y el tramo da corresponde a la adiabática que restituye el sistema al estado original a la temperatura más alta.

realiza en orden inverso, se obtiene la misma cantidad abcd como exceso del trabajo consumido sobre el producido.”

Y, a continuación, extrajo las consecuencias del ciclo de Carnot:

Consecuencias del principio de Carnot

“Carnot ha supuesto que a la producción de trabajo le corresponde un mero pasaje de calor de un cuerpo caliente a otro frío, sin que la cantidad de calor disminuya en dicho pasaje.

*La última parte de esta hipótesis, a saber, que la cantidad de calor no resulta disminuida, contradice a nuestro principio anterior y por lo tanto, si queremos conservar éste, debe ser rechazada. La primera parte, en cambio, puede mantenerse atendiendo a su contenido esencial. Puesto que, si bien ya no necesitamos más un equivalente propio para el trabajo producido, desde que hemos admitido como tal un consumo real de calor, es todavía posible, sin embargo, que aquel pasaje se produzca **simultáneamente** con el consumo, y asimismo que esté en una relación determinada con el trabajo.”*

Luego analizó la transferencia de calor en un proceso cíclico:

“Un pasaje de calor de un cuerpo caliente a otro frío ocurre positivamente en aquellos casos en que se produce trabajo por acción del calor y al mismo tiempo se cumple la condición de que la sustancia que interviene se encuentre de nuevo al final en el mismo estado que al principio.”

Y estableció la condición para el trabajo máximo:

“... para poder relacionar este calor transportado con el trabajo, es necesaria aún otra limitación. En efecto, dado que también puede tener lugar un transporte de calor sin efecto mecánico, — cuando un cuerpo caliente y uno frío están inmediatamente en contacto y el calor fluye del uno al otro por conducción, — entonces, si se desea lograr el máximo de trabajo para el pasaje de una determinada cantidad de calor entre dos cuerpos de determinada temperatura t y τ , debe conducirse el proceso de tal modo que, como ha ocurrido en los casos anteriores, nunca se pongan en contacto dos cuerpos de diferente temperatura.

Ahora bien, es este máximo del trabajo el que se debe comparar con el pasaje de calor, y se encuentra que, en realidad, tenemos motivos para admitir, con Carnot, que sólo depende de la cantidad del calor transportado y de las temperaturas t y τ de los dos cuerpos, A y B, pero no de la naturaleza del cuerpo intermediario. Este trabajo máximo tiene, en efecto, la propiedad de que por el consumo del mismo también se puede transportar de nuevo del cuerpo frío B al cuerpo caliente A una cantidad del calor igual a la que tenía al pasar de A a B.”

A fin de obtener el teorema de Carnot, Clausius supuso la imposibilidad de lo que hoy llamamos “*móvil perpetuo de segunda especie*”: una máquina que operando periódicamente produce, como único efecto, el transporte de calor de una temperatura más baja a una más alta.

*“Si nos imaginamos ahora que existieran dos sustancias, de las cuales una pueda dar mayor trabajo que la otra con un determinado pasaje de calor, o, lo que es lo mismo, que para producir un determinado trabajo necesite transportar menos calor de A a B que la otra, entonces podríamos utilizar alternadamente a estas dos sustancias de modo tal que con la primera se produzca trabajo por el proceso antedicho, y con la última se realice el proceso inverso consumiendo el mismo trabajo. Entonces ambos cuerpos estarían de nuevo, al final, en su estado primitivo; además, el trabajo producido y el consumido se habrán anulado exactamente, de modo que también de acuerdo con el principio anterior la cantidad de calor no pudo haber aumentado ni disminuido. Sólo respecto a la **distribución** del calor habría ocurrido una diferencia, en el sentido de que se habría transportado más calor de B hacia A que de A hacia B, y de este modo **habría tenido lugar, en total, un transporte de B hacia A**. Por repetición alternada de ambos procesos se podría entonces, sin ningún gasto de fuerza, o alguna otra transformación, llevar tanto calor como se quisiera de un cuerpo frío a otro caliente, lo que contradice el comportamiento ordinario del calor, puesto que en todas partes muestra la tendencia a igualar las diferencias de temperatura, y a pasar, por lo tanto, de los cuerpos **calientes a los fríos**.”*

El argumento descansa, al igual que el de Carnot, en una reducción al absurdo. Clausius razonaba que si el teorema de Carnot era falso, podría construirse una máquina combinada que operando cíclicamente tendría como *único* efecto el transporte de calor de un reservorio frío a uno caliente. Pero esto sería absurdo ya que contradice el comportamiento ordinario del calor. En consecuencia afirma:

*“... parece **teóricamente** lícito mantener la primera parte, y en realidad la fundamental, de la hipótesis de Carnot, y emplearla como **segundo principio** junto con el [principio de equivalencia] anteriormente establecido; la exactitud de este procedimiento, como en seguida veremos, ya ha sido también confirmada varias veces por los **resultados**.”*

En este contexto, él dejó en claro que esta equivalencia debe entenderse como referida a la cantidad máxima de trabajo que puede ser producida por un ciclo mediante una transferencia de calor entre dos reservorios a determinadas temperaturas. El enunciado anterior acerca del comportamiento natural del calor es sólo un elemento en su argumento para establecer este “*zweiten Grundsatz*” (segundo principio)

Un año antes, William Thomson había sugerido que sólo una determinada parte del calor disponible puede ser transformada en trabajo. La demostración de que el segundo principio define esta fracción que, en una máquina ideal perfectamente reversible, es transformable en trabajo, es el resultado más importante de la memoria de Clausius. Al hacer los cálculos relativos al ciclo de Carnot, en el caso de un gas ideal, Clausius reconoce que en la máquina que trabaja entre dos temperaturas dadas, la fracción transformada en trabajo es igual a la diferencia de estas dos temperaturas

dividida por la temperatura absoluta más elevada, dado que el rendimiento es independiente de la construcción de la máquina, la conclusión de Clausius tiene un alcance completamente general.

En el curso de sus cálculos, Clausius vio surgir (1854) con frecuencia cierta función, que reconoció que puede expresarse como el cociente entre la cantidad de calor y la temperatura absoluta, y encontró que ese cociente permanece constante en todas las operaciones reversibles. Desde ese momento, se planteó que ese cociente podría tener una importante significación y buscó el sentido físico de esa enigmática magnitud. Si Q_1 es la cantidad de calor tomada de la fuente a temperatura T_1 , y Q_2 el calor cedido al cuerpo a temperatura T_2 , entonces, en el caso de un proceso cíclico $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$ y considerando el calor cedido como negativo $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$. En un ciclo reversible la suma de las variaciones del cociente Q/T es nula. Acoplando una cantidad de ciclos reversibles de modo que la fuente fría de cada uno actúe como fuente caliente del siguiente encuentra que $\sum Q/T = 0$. Si esos ciclos son infinitesimales, se puede cambiar el signo sumatoria por el de integral, de modo que $\int dQ/T = 0$. Pero no ocurre lo mismo con los ciclos no reversibles. En estos casos, sus cálculos le indicaban que $\int dQ/T$ tendrá un valor mayor que cero. En 1864, Clausius llamó a esta magnitud, *entropía* (del griego $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\eta$: *evolución*). Luego extendió su razonamiento a las llamadas transformaciones abiertas (en las que los estados inicial y final son diferentes) encontrando también en este caso que, si el sistema que las experimenta está adiabáticamente aislado (es decir está imposibilitado de intercambiar calor con su entorno), la entropía aumentaba en las transformaciones irreversibles y permanecía constante en las reversibles. En sus razonamientos fue buscando una generalización. Al tener en cuenta que la casi totalidad de los procesos que ocurren en el Universo son irreversibles y considerando al Universo como sistema aislado su conclusión fue

[. . .] *man [kann] die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen:*

1) Die Energie der Welt ist constant.

2) Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.¹⁰⁷

En la tercera parte de este trabajo analizaremos la corrección, o no, de este enunciado así como las objeciones que se han planteado al mismo.

La obra de Clausius quedó plasmada en varios libros y en "Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie" Braunschweig, 1864-67) le dió unidad a todos sus trabajos anteriores. Posteriormente se publicó una segunda edición en tres volúmenes Vol. 1: "Die mechanische Wärmetheorie", (1876), Vol. 2: "Die mechanische Behandlung der Elektrizität" (1879), Vol. 3: "Entwicklung der besonderen Vorstellung von der Natur der Wärme als eine Art der Bewegung" (luego editado por Planck y Pulfrich como "Kinetische Theorie der Gase" (1889-91)).

¹⁰⁷ "Uno puede expresar las leyes fundamentales del Universo que corresponden a las dos leyes principales de la Termodinámica de la forma simple siguiente

1. La energía del Universo es constante.

2 La entropía del Universo tiende a un máximo" *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 2, (Braunschweig: F. Vieweg).

Desde 1855 hasta su muerte fue sucesivamente profesor en el Instituto Politécnico de Zurich y en las universidades de Würzburg y Bonn. Los últimos años de su vida los dedicó a establecer una vinculación entre el Segundo Principio de la Termodinámica y los principios de la Mecánica utilizando como nexo la Teoría Cinética de los gases

§ 2 – 8. Boltzmann y el Segundo Principio como probabilidad

Ludwig Edward Boltzmann (1844 – 1906) nació en Viena, Austria. Fue educado en Linz y en Viena, recibiendo su doctorado en 1866 en la Universidad de Viena, donde estudió con Josef Stefan (de quien sería asistente) y con Joseph Loschmidt. Dedicó su carrera principalmente a la búsqueda de las relaciones entre el comportamiento macroscópico de la materia y la teoría atómica imperante en su época. Ya antes de doctorarse había publicado un artículo titulado “Sobre el significado mecánico de la Segunda Ley”¹⁰⁸ en la que intentó relacionar el más controvertido de los principios de la Termodinámica con el principio de mínima acción de Hamilton.

En 1867, se conoció la carta de James Clerk Maxwell a Peter Guthrie Tait sugiriendo que el Segundo Principio de la Termodinámica es únicamente válido si se lo considera estadísticamente, sugerencia que fue discutida en los ámbitos científicos, con posiciones encontradas. Entre los que se oponían a la tesis de Maxwell estaba Rudolf Clausius, quien sostenía que el Segundo Principio podía derivarse de las leyes de la Mecánica, con la exactitud y rigor que a esa disciplina se le adjudicaba desde los trabajos de Newton y de Laplace. A raíz de esas discusiones, Boltzmann cambió de idea y se dedicó a la tarea de vincular la Termodinámica con la Estadística.

En 1868 fue nombrado Profesor de Física Matemática en la Universidad de Graz (donde conoció a su alumna y luego esposa Henrietta von Aigentler). Allí analizó el trabajo de Maxwell sobre la ley de distribución $f(v)$ de las velocidades moleculares en sistemas gaseosos en equilibrio térmico. Extendió esta ley considerando la acción de una fuerza de potencial $V(x)$, obteniendo: $f(v) = (\text{const.}) \exp[-(mv^2/2 + V(x))/kT]$. En este mismo trabajo de 1868, dedujo la ley de distribución de energías suponiendo que la energía total podía dividirse en pequeñas cantidades discretas, y considerando que todas las combinaciones tenían la misma probabilidad de ocurrencia¹⁰⁹. La idea de tra-

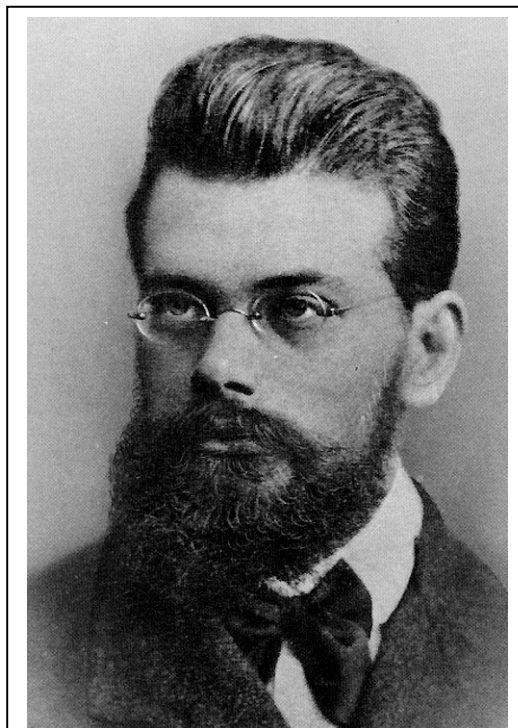


Figura 2.8. L.E. Boltzmann

¹⁰⁸ "Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie", *Sitz. ber. Akad. Wiss. (Wien)* **53**, 195 – 220, leído en la Sesión del 8 de febrero de 1866.

¹⁰⁹ La ley de la distribución de las energías cinéticas de los gases, había sido encontrada por Maxwell en 1859 como un corolario de la distribución de sus velocidades, pero no la publicó, ya que había una marcada diferencia entre los

bajar con cantidades discretas, puesta en práctica por Boltzmann, sería aplicado años más tarde por Planck dando lugar al surgimiento de la teoría cuántica.

Al tratar la situación del equilibrio térmico, tanto Maxwell como Boltzmann se interesaron en mostrar que un gas fuera del equilibrio tendería a una situación de equilibrio expresada por la función $f(v)$. Pero Boltzmann profundizó sus estudios sobre este problema. En 1871, demostró que todas las propiedades de un sistema gaseoso *ideal* se pueden calcular a partir de su función de distribución $f(v)$. En 1872 presentó una deducción conocida como *Teorema-H*. En esta deducción, consideró los diferentes tipos de choques entre moléculas de gas, usando una hipótesis de Maxwell según la cual las velocidades de dos moléculas que colisionan serían estadísticamente independientes, o sea, $f(v_1, v_2) = f(v_1) f(v_2)$. Una característica de este modelo es que las probabilidades de colisión directa e inversa son las mismas, o sea, las colisiones son tratadas como perfectamente reversibles, lo que era consistente con la Mecánica Clásica. Finalmente, llegó a una ecuación que expresa de qué manera la distribución $f(v)$ varía con el tiempo, mostrando que el sistema tiende a la distribución de velocidades de Maxwell. Boltzmann propuso entonces este modelo como una explicación mecánica para la irreversibilidad expresada por el Segundo Principio de la Termodinámica. Para eso, definió una magnitud E (que más tarde se tornaría H) que representaría a la entropía termodinámica (con el signo cambiado) para situaciones fuera del equilibrio, y que nunca aumentaría. Esta fue la primera expresión probabilística para la entropía de un gas ideal. La presentación del trabajo se hizo mediante una conferencia dictada en la *Physik Gesellschaft zu Berlín*. Boltzmann le escribiría luego a su madre que prácticamente nadie lo pudo entender, excepto Helmholtz, con quien tuvo una interesante discusión. El propio Maxwell le escribiría en 1873 a Tait “*By the study of Boltzmann I have been unable to understand him. He could not understand me on account of my shortness, and his length was and is an equal stumbling block to me.*” Siendo incomprensible para Maxwell, no es de extrañar que nadie entendiese el artículo que, además, tenía una extensión de 89 páginas. En este trabajo, Boltzmann dedujo también una ecuación general de transporte, que hoy recibe su nombre, y a partir de la cual se pueden derivar los coeficientes de difusión, viscosidad y conducción térmica de un gas. Esta ecuación diferencial es de difícil solución, salvo para el caso en que las moléculas interactúan con fuerzas proporcionales a r^{-5} , caso que ya había sido tratado por Maxwell¹¹⁰.

La discusión sobre el Teorema- H fue muy intensa. Boltzmann consideraba que este teorema representaba la manera de expresar el aumento unidireccional del desorden con el tiempo. Sin embar-

valores de las capacidades caloríficas que se podían deducir de ellas y los valores reales obtenidos por Victor Regnault. La diferencia no era tal, sino que en 1859 todavía primaba la creencia de que los gases de las sustancias simples, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc., eran monoatómicos, por lo que la capacidad calorífica a volumen constante, calculada para condiciones de comportamiento ideal, difería en alrededor de un 66% de los valores empíricos. Luego del Congreso de Karlsruhe de 1860, donde Stanislao Cannizzaro presentó su trabajo sobre la hipótesis de Avogadro, divulgada luego por Lothar Meyer, la comunidad científica comenzó a aceptar que esos gases eran diatómicos, la ley de la distribución de las energías, deducida por Boltzmann derivaba valores de capacidades caloríficas acordes con los experimentales.

¹¹⁰ Boltzmann haría varias tentativas en la década de 1880 de obtener soluciones aproximadas, problema este que sólo sería resuelto satisfactoriamente en 1916 por el físico sueco David Enskog (1884 – 1947), mientras que en 1917 el geofísico británico Sydney Chapman (1880 – 1970) encontró la solución general para la ecuación de transporte de Maxwell.

go, Loschmidt (1873) y Kelvin (1874) y plantearon la "paradoja de la reversibilidad" (tal como el matrimonio Ehrenfest la llamaría en 1911): ¿cómo es posible que un conjunto de colisiones reversibles entre pares de moléculas pueden llevar a que el comportamiento de todo el conjunto de moléculas sea irreversible?

En 1877, Boltzmann propuso una nueva definición estadística de entropía¹¹¹, pero esta vez para situaciones de equilibrio, la que no padecía los problemas encontrados por el Teorema-*H*. La idea era considerar que un estado macroscópico de un gas (o de cualquier otro sistema en el cual sus partículas últimas no interactúan), definido por los valores de magnitudes termodinámicas como presión y temperatura, es consistente con un gran número W de estados microscópicos ("configuraciones", en la terminología de Boltzmann, o "complexiones", para Planck), definidos por las posiciones y velocidades de cada molécula del gas. Adoptando la hipótesis ergódica (introducida por Maxwell), según la cual todos los estados microscópicos del sistema son igualmente probables, Boltzmann concluyó que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un macroestado dado es proporcional a W . Naturalmente, para poder definir el número de microestados es preciso considerar que la energía de los mismos no puede variar en forma continua, — lo que haría a su número infinito — sino que toma valores discretos. Para garantizar que la entropía fuera una magnitud aditiva (al tiempo que las probabilidades fueran multiplicativas), Boltzmann propuso que la entropía S estuviera dada por $S = k \log W$,¹¹² en la que k es la constante de proporcionalidad. A su vez, esta ecuación permite deducir otras magnitudes termodinámicas en términos de la función de distribución. Esta definición probabilística de la entropía es válida *para sistemas en los que la masa y la composición permanecen constantes* e implica una interpretación de la entropía como una medida del "desorden" de esos sistemas. Como W es proporcional a la probabilidad de ocurrencia de un estado macroscópico y, en ausencia de efectos exteriores, los sistemas tienden hacia el equilibrio, el equilibrio termodinámico es el estado más probable de cada sistema. Esta relación, que Planck usó para deducir la fórmula de la distribución de la intensidad de la energía radiante de un cuerpo negro, fue bautizada por Einstein como "*el principio de Boltzmann*" y es la que está grabada en la lápida de su tumba.

A menudo se le asigna a Boltzmann la determinación de k . Sin embargo, en su *Autobiografía Científica*, Planck afirma:

"k representa la llamada constante absoluta de los gases, referida no a molécula-gramo o mol, sino a moléculas reales. Esta constante es frecuentemente llamada constante de Boltzmann. Sin embargo, hay que señalar que Boltzmann nunca la expuso o, por lo menos, hasta donde yo sé, nunca pensó en investigar su valor numérico. De haberlo hecho, habría tenido que examinar el problema del número de átomos reales, tarea que dejó a su colega J. Loschmidt, mientras él, en los cálculos propios, siempre tuvo presente la posibilidad de que la teoría cinética de los gases pudiera representar sólo una descripción mecánica. Por eso se conformó con detenerse ante los átomos-gramos. El signo k fue siendo aceptado gra-

¹¹¹ Boltzmann, L. E., (1877): "Über die Beziehung zwischen des zweiten Hauptsatze der mechanischen der Wärmetheorie" *Sitzungsberichte, K. Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-Naturwiss*, **75**, 67–73.

¹¹² Hoy en día, a la función $S = k \ln W$ se la llama "entropía lógica o "entropía matemática" que, si bien coincide numéricamente con la entropía termodinámica definida por $dS = (\delta Q/T)_{rev}$, es conceptualmente diferente.

*dualmente. Varios años después de su introducción aún se acostumbraba calcular con el número L de Loschmidt.”*¹¹³

En 1883, Boltzmann leyó el trabajo de 1876 de Adolfo Bartoli sobre la presión de radiación¹¹⁴, lo que lo llevó a deducir teóricamente a partir de la segunda ley de la termodinámica y de la teoría electromagnética de Maxwell la ley (empírica) de la cuarta-potencia de Stefan ($J_{\lambda,T} = \sigma_N T^4$, donde $J_{\lambda,T}$ es la exitancia radiante total del cuerpo negro, T es la temperatura y σ_N una constante). Esta ley es hoy conocida como ley de Stefan-Boltzmann.

En 1888 sucedió a Gustav Robert Kirchhoff en la cátedra de la Universidad de Berlín donde compartió la docencia con Helmholtz. Sin embargo dos años después se trasladó a la Universidad de Viena¹¹⁵ para suceder a Stefan donde se dedicó por completo a la Física Teórica.

En 1890, Henri Poincaré (1854-1912) desarrolló el llamado “Teorema de la recurrencia”. Según este teorema, si un sistema tiene una energía total constante que restringe sus transformaciones dinámicas a subsistemas limitados de su espacio de estados, entonces el sistema retornará eventualmente, y en forma tan próxima como se desee, a cualquier conjunto inicial dado de posiciones y velocidades.

Este teorema apuntaba directamente contra el Teorema- H de Boltzmann. En el Teorema- H , la función H no puede aumentar, sino que decrece continuamente con el tiempo. Como H es equivalente a la entropía cambiada de signo, su traducción es que la entropía no puede disminuir. Pero para el Teorema de la recurrencia, si la entropía está determinada por esas variables, en algún momento retornará a un valor original dado, de modo que si aumenta durante un período decrecerá durante otro.

Esta contradicción entre el comportamiento mecánico de un conjunto de moléculas gaseosas ideales y el Segundo Principio se conoce históricamente como “Paradoja de la recurrencia” y durante la década de 1890 fue motivo de muchos debates. Así en 1890, Edward Parnall Culverwell presentó en Dublín, lo que podría llamarse “la objeción de la reversibilidad al Teorema- H ”¹¹⁶. Culverwell se preguntaba cómo era posible que fuera válido el Teorema- H que estaba basado en la suposición que los movimientos moleculares y colisiones son reversibles, y sugirió que la irreversibilidad podría entrar al nivel molecular, quizás como resultado de interacciones con el éter.

¹¹³ En los países no sajones, el número L de Loschmidt se conoce como Número de Avogadro (N_A)

¹¹⁴ *Il calorico raggianti e il secondo principio della termodinamica* Nuovo Cimento 15, 195 (1883).

¹¹⁵ Boltzmann desarrolló lo podría llamarse una carrera itinerante. De la Universidad de Viena, pasó a la de Graz, luego a la de Heidelberg, siguió en la de Berlín donde además de ejercer la docencia estudió con Kirchhoff y Helmholtz. Fue profesor en Munich y luego retornó a la Universidad de Viena pero cuando Ernst Mach fue nombrado Profesor de Historia y Filosofía de la Ciencia en esa Universidad, las continuas disputas — que no siempre terminaban en forma amistosa — hicieron que se fuese a la de Leipzig (donde tendría otros encontronazos con Wilhelm Ostwald). Al retirarse Mach, Boltzmann vuelve a la Universidad de Viena. Boltzmann solía bromear acerca de su carrera itinerante diciendo que la razón en que se moviese tanto era que había nacido la noche del Martes de Carnaval el 20 de febrero de 1844, lo que había convertido a su vida en un baile de Carnaval.

¹¹⁶ **Culverwell, E. P. (1890)** “Note on Boltzmann’s Kinetic Theory of Gases, and on Sir W. Thomson’s Address to Section A, British Association, 1884”, *Philosophical Magazine*, **30**, 95–99.

La objeción de Culverwell se discutió a las reuniones de la Asociación Británica para el Avance de las Ciencias¹¹⁷ y en las columnas de *Nature*¹¹⁸ durante los años siguientes. En 1894, Samuel Hawksley Burbury (1831-1911), puntualizó que la prueba del Teorema-*H* depende de la suposición de Maxwell-Boltzmann que los choques moleculares no están correlacionados. Mientras que ésta puede ser una suposición plausible de aceptar antes de la colisión, es válido suponer que la propia colisión introduce una correlación entre las moléculas que acaban de chocar, de modo que la suposición de la independencia del comportamiento molecular no sería válida para las colisiones siguientes. Burbury¹¹⁹ sugirió que la suposición podría justificarse invocando algún tipo de "perturbación fortuita desde afuera [del sistema]"

En 1896 Ernst Zermelo (1871 – 1953), un discípulo de Planck, encontró una falla en la demostración estricta del Teorema-*H*. Boltzmann omitía en su deducción cualquier referencia a un supuesto indispensable para la validez de su teorema: el desorden molecular. Sin ese supuesto, para un sistema aislado, la función *H* podría aumentar. Esto implicaría que la entropía de un sistema aislado podría disminuir. El trabajo de Zermelo había sido publicado con la aprobación de Planck. Esto enfrió durante años la relación de Boltzmann con Planck.

A raíz de las críticas a su Teorema-*H* y en virtud del Teorema de Recurrencia, en 1896, Boltzmann adoptó la hipótesis del desorden molecular que resuelve las paradojas de la reversibilidad y de la recurrencia. Boltzmann, que había participado en las discusiones británicas del Teorema-*H*, aceptó la conclusión de Burbury y la objeción de Zermelo acerca de que se necesitaba una suposición adicional, y la llamó la hipótesis del "desorden molecular." Él expuso que la aleatoriedad de las velocidades antes y después de los choques moleculares podría justificarse suponiendo que el camino libre medio de las moléculas en un gas es muy grande comparado con la distancia media entre dos moléculas vecinas, de modo que una molécula dada raramente encontraría de nuevo a una molécula específica con la que había chocado, para establecer una correlación con ella.¹²⁰

El "desorden molecular" no es meramente la hipótesis que los estados de las moléculas individuales ocurren completamente al azar; más bien es lo que provoca una exclusión de estados especialmente ordenados del gas que llevaría a las violaciones de la Segundo Principio. De hecho, tales estados ordenados se generarían mediante un proceso aleatorio, tal como Boltzmann notó en su discusión de la paradoja de la recurrencia.

De esta manera Boltzmann terminó por aceptar que la entropía de un sistema aislado aumenta "casi siempre" en lugar de "siempre". Pero consideraba que si bien el teorema de Poincaré es, en teoría, correcto el regreso a un estado original es imposible de observar debido a que el tiempo en

¹¹⁷ **Culverwell, E. P. (1890)** "Possibility of Irreversible Molecular Motions", Report of the *British Association for the Advancement of Science*, **60**, 744

¹¹⁸ **Culverwell, E. P. (1890)**: "Dr. Watson's Proof of Boltzmann's Theorem on Permanence of Distributions", *Nature*, **50**, 617. **Burbury, S. H., (1894)**: "Boltzmann's Minimum Function", *Nature*, **51**, 320. **Boltzmann, L. E. (1895)** "On Certain Questions of the Theory of Gases," *Nature*, **51**, 413–15.

¹¹⁹ **Burbury, S. H., (1894)** "Boltzmann's Minimum Function", *Nature*, **51**, 78.

¹²⁰ **Boltzmann, L. E., (1896-98)**: *Vorlesungen über Gastheorie* (2 vols. Leipzig, Traducido al inglés por S.G. Brush (1964): *Lectures on Gas Theory*. Oxford University Press, Berkeley, Págs. 40 – 41.

que el sistema regresa a un estado próximo al original es demasiado grande. De este modo la irreversibilidad se debería únicamente a los límites de nuestra paciencia.

Resulta llamativo que en la década de 1890, en la que la estructura y distribución de las moléculas era una mera conjetura metafísica, los científicos se enfrascaron en extensas discusiones acerca del desorden molecular. Aún Helmholtz, considerado uno de los padres de la Termodinámica había llamado a la entropía "*Unordnung*" (desorden). Esa concepción de la entropía como una medida del desorden de las partículas constituyentes de los sistemas perduraría, a través de la concepción de muchos autores, hasta principios del siglo XXI.¹²¹

La década de 1890 fue muy agitada en la vida de Boltzmann. Ya en 1885, a raíz del fallecimiento de su madre, había tenido su primera crisis depresiva que lo llevó a estar meses sin escribir una sola palabra. Con el tiempo, los períodos depresivos comenzaron a hacerse más largos. En 1894 regresó a la Universidad de Munich donde tuvo algunos meses apacibles pero su ánimo comenzó a alterarse con la designación de Ernst Mach en la cátedra de Filosofía e Historia de la Ciencia. Mach tenía un trato muy hosco y adhería al positivismo científico que consideraba innecesaria la postulación de entidades no-observables, como los átomos, mientras que para Boltzmann, la existencia de los átomos era imprescindible para la explicación de las propiedades termodinámicas de los sistemas macroscópicos. Mach solía enrostrarle los defectos y errores de la teoría cinética de los gases, las fallas en la predicción de los valores de los calores específicos de gases poliatómicos, los defectos del Teorema-*H*, la falta de consistencia en algunos aspectos de la teoría del desorden molecular. Habitualmente las discusiones terminaban a los gritos. La influencia de estas discusiones en el ánimo de Boltzmann era tan profunda que en 1900 abandona la cátedra de la Universidad de Viena y toma la de Física en la Universidad de Leipzig donde era profesor Wilhelm Ostwald. Ostwald adhería a lo que en su momento se llamó la "ciencia de los energéticos". La primera proposición fundamental de los energéticos, era exactamente igual a la de Clausius, expresaba el principio de la conservación de la energía; pero la segunda proposición, que supuestamente formulaba la dirección de los fenómenos, postulaba una analogía perfecta entre el paso del calor de una temperatura más alta a otra más baja y la caída de un peso desde una altura mayor a una menor. Al respecto comentó Planck¹²²:

"Como consecuencia de este punto de vista, [la analogía entre la conducción del calor y el comportamiento mecánico] se declaraba que el supuesto de la irreversibilidad para probar la segunda ley de la termodinámica no era esencial; más aún, se discutía la existencia del cero absoluto en la temperatura alegando que tanto en la temperatura como en la altura lo único que puede medirse es la diferencia."

Ostwald consideraba también innecesaria la existencia real de los átomos. Las polémicas entre Ostwald y Boltzmann fueron notables, especialmente la ocurrida en una Conferencia en Lübeck realizada en 1895. Arnold Sommerfeld¹²³ cuenta que en ella Ostwald presentó un trabajo donde ne-

¹²¹ En la parte final de nuestro trabajo haremos una reseña somera sobre esta concepción.

¹²² Planck, M., (1948): *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, J.A. Barth, Leipzig, Pág. 8

¹²³ *Sommerfeld papiers*, Deutsches Museum, D 80306, Munchen, Alemania.

gaba la posibilidad de explicar los principios de la Termodinámica sobre la base del comportamiento mecánico de sus partículas últimas. Al respecto Ostwald afirmaba:

“La real irreversibilidad de los fenómenos naturales prueba así la existencia de procesos que no pueden describirse mediante ecuaciones mecánicas y con esto queda establecido el veredicto sobre el materialismo científico.”

Más adelante Sommerfeld agregó:

“Boltzmann era secundado por Felix Klein. La batalla entre Boltzmann y Ostwald parecía la batalla entre un toro y un púgil habilidoso. Sin embargo, esta vez el toro salió victorioso ... Los argumentos de Boltzmann salieron airosos. Nosotros, que en esa época éramos jóvenes matemáticos, estábamos todos del lado de Boltzmann...”

Respecto de esa polémica, Planck escribió¹²⁴:

“... la batalla en la que Boltzmann y Ostwald representaban las posiciones contrarias fue empeñada en forma bastante acalorada, y produjo efectos drásticos, dado que los dos antagonistas estaban a igual altura en agudeza e ingenio. Yo sólo tuve un papel secundario al lado de Boltzmann, y mis servicios de segundón no fueron evidentemente apreciados y ni siquiera tomados en cuenta. Y es que Boltzmann sabía muy bien la diferencia básica entre mi punto de vista y el suyo. Le molestaba especialmente el hecho de que yo no sólo fuera indiferente sino, en cierta medida, hostil a la teoría atómica, fundamento de toda su investigación. La razón de esto consistía en que en aquella época yo consideraba que el principio del incremento de la entropía no era menos inmutablemente válido que el principio de conservación de la energía, mientras que Boltzmann trataba este último como una mera ley de probabilidades; en otras palabras, como un principio que podía admitir excepciones.”

A diferencia de Mach, y salvo durante alguna discusión acalorada, Ostwald trataba en forma cordial y afectuosa a Boltzmann.

En 1901, Mach sufrió una apoplejía que lo forzó a retirarse de su cátedra. Esto movió a Boltzmann a regresar a Viena para ocupar la cátedra que había dejado y que había quedado vacante. El Emperador Francisco José lo nombró bajo la condición de que empeñase su palabra de honor que nunca aceptaría otra posición académica fuera del Impero Austrohúngaro. Boltzmann retomó no sólo la cátedra de Física Teórica sino que ocupó una posición similar a la de Mach: fue nombrado Profesor de Historia y Teoría de las Ciencias Inductivas. Comenzó a dar conferencias sobre filosofía de la ciencia que pronto trascendieron el ámbito universitario al punto que el aula magna de la Universidad quedó chica ante la afluencia de público. Eso motivó que el Emperador lo recibiera y le entregara una medalla.

¹²⁴ Planck, M. (1948) *Wissenschaftliche Selbstbiographie* J.A. Barth. Leipzig. Págs. 8-9

En 1904, Boltzmann visitó la Feria Mundial en St. Louis, USA y dió varias conferencias en las Universidades de Berkeley y Stanford.

En 1905 publicó sus *Populäre Schriften* donde trató de explicar como puede describirse el mundo físico mediante ecuaciones diferenciales que representan la visión macroscópica de los fenómenos sin referirse a la estructura atómica subyacente.

Este trabajo, basado en el atomismo, fue muy criticado por científicos europeos, por lo que Boltzmann entró en un período de depresión grave. Su esposa lo convenció de tomar unas vacaciones. En septiembre de 1906, viajó con su esposa y una de sus hijas a la Bahía de Duino, cerca de Trieste. El 5 de septiembre, mientras que su esposa e hija estaban en la playa, se ahorcó en la habitación del hotel. Nunca se sabrá con certeza si su suicidio obedeció a la falta de aceptación de sus ideas o a otros motivos personales.

Tres años más tarde, Jean Perrin encontró una evidencia experimental de la existencia de los átomos que dan justificación teórica a los trabajos de Boltzmann. Uno de los primeros “conversos” (en el sentido kuhneano) fue precisamente Wilhelm Ostwald.

No todo en el aspecto científico de Boltzmann fue rechazo. Sus méritos fueron reconocidos por científicos e instituciones. En 1899 fue nombrado “Fellow” de la Royal Society, además de miembro honorario de varias academias, recibiendo varias medallas e incluso un doctorado “honoris causa” de la Universidad de Oxford. En ocasión de cumplir 60 años su asistente Stefan Meyer, editó un artículo homenaje (*festschrift*) en el que escribieron 117 prominentes científicos de diversas partes del mundo (Estados Unidos, Rusia, Australia y Japón entre otros)

§ 2 – 9. Planck y la entropía como proceso natural

Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947), nació en Kiel, en el seno de una familia académica. Su padre era profesor de Derecho Constitucional en la Universidad de Kiel, su abuelo y su bisabuelo fueron profesores en la Universidad de Göttingen. Cuando Planck tenía nueve años, la familia se trasladó a Munich donde su padre había sido nombrado Profesor en la Universidad local. Planck estudió en el prestigioso Maximilian Gymnasium y en 1874 ingresó a la Universidad de Munich para estudiar Física experimental con Philipp von Jolly y Matemáticas con Ludwig Seidel y Gustav Bauer. Luego de tres años en Munich fue a la Universidad de Berlin donde tuvo como maestros a Hermann von Helmholtz y a Gustav Kirchhoff. Si bien ambos científicos eran brillantes investigadores, según Planck no eran buenos docentes. Refiriéndose a ellos escribió¹²⁵:

“Debo confesar que las conferencias de estos hombres no me dejaron un provecho perceptible. Obviamente, Helmholtz nunca preparaba en debida forma sus lecciones. Hablaba en forma vacilante y se interrumpía para consultar los datos necesarios en una pequeña li-

¹²⁵ Planck, M. (1948) *Wissenschaftliche Selbstbiographie* J.A. Barth. Leipzig. pág. 2

breta; más aún, con frecuencia cometía errores en los cálculos que escribía en el pizarrón, y teníamos la inequívoca impresión de que la clase le incomodaba por lo menos tanto como a nosotros. Al final, el salón de clases se iba quedando cada vez más desierto, y la asistencia se fue reduciendo hasta solamente tres estudiantes. Yo era uno de ellos, así como mi amigo Rudolf Lehmann-Filhés, que más tarde se hizo astrónomo.

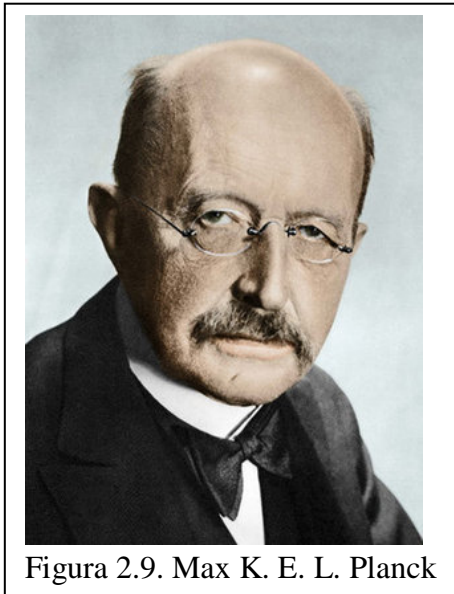


Figura 2.9. Max K. E. L. Planck

Kirchhoff actuaba en forma completamente distinta. Impartía siempre una lección cuidadosamente preparada, con cada frase bien balanceada y en su debido lugar. Ni una palabra de menos, ni una palabra de más. Pero todo esto sonaba a texto memorizado, seco y monótono. Podíamos admirarlo a él, pero no lo que estaba diciendo.”

Luego de un año en Berlín, regresó a Munich donde expuso su tesis doctoral. En ella fundamentó el significado del Segundo Principio de la Termodinámica en “el principio de que, en todo proceso natural, la suma de las entropías de todos los cuerpos involucrados en el proceso se ve incrementada”. Respecto de su tesis, Planck comenta¹²⁶:

“El efecto causado por mi disertación entre los físicos de aquellos días fue nulo. Ninguno de mis profesores de la Universidad mostró comprensión para su contenido, como pude comprobarlo en mis conversaciones con ellos. Sin duda, la admitieron como disertación doctoral sólo porque me conocían por mis otras actividades en el Laboratorio de Física y en el Seminario de Matemáticas. Pero no encontré ningún interés, mucho menos aprobación, incluso entre los mismos físicos directamente relacionados con el tema. Es probable que Helmholtz ni siquiera haya leído mi trabajo. Kirchhoff desaprobó expresamente su contenido, con el comentario de que el concepto de entropía, cuya magnitud sólo podía ser medida por un proceso reversible y por eso era definible, no debía ser aplicado a un proceso irreversible. Me fue imposible establecer contacto con Clausius. No contestó mis cartas y no lo encontré en su casa cuando traté de verlo personalmente en Bonn. Establé correspondencia con Carl Neumann, de Leipzig, pero resultó totalmente infructuosa.”

El año siguiente completó su *Habilitationsschrift* (disertación habilitante) en la Universidad de Munich y fue nombrado *Privatdozent* (Profesor conferenciante).

En 1885 le ofrecieron el puesto de *ausserordentlicher Professor* (Profesor extraordinario) de Física Teórica en la Universidad de Kiel y en 1889 tras el fallecimiento de Kirchhoff fue invitado a ocupar su cátedra de la Universidad de Berlin, primero como Profesor asociado de Física Teórica y,

¹²⁶ *Íbidem*. Pág. 3.

a partir de 1892, como Profesor titular. Fue allí, donde tuvo la oportunidad de trabajar con Helmholtz. En Berlín desarrolló una intensa actividad científica. Al respecto comentó¹²⁷:

“Aquellos fueron los años de mayor expansión de mi perspectiva científica y de mi manera de pensar, porque fue la primera vez que entré en contacto directo con los dirigentes mundiales de la investigación científica de entonces, Helmholtz por encima de todos. Tuve la oportunidad de conocer a Helmholtz como ser humano, y aprendí a respetarlo como hombre tanto como había respetado siempre al científico.”

Entre las investigaciones que realizó se encuentran temas diversos como la termodinámica de las soluciones, el descenso crioscópico de soluciones de electrolitos, un estudio sobre la escala natural no temperada, cálculos de las diferencias de potencial en el punto de contacto de dos soluciones electrolíticas. Pero el tema central de su actividad fue la búsqueda de un nexo entre el Segundo Principio de la Termodinámica y los procesos naturales. Al respecto escribió:

“Clausius derivó la prueba de la segunda ley de la termodinámica de la hipótesis de que ‘el calor no pasa espontáneamente de un cuerpo más frío a uno más caliente’.

Esta hipótesis debe ser acompañada de una explicación, ya que no sólo expresa que el calor no pasa directamente de un cuerpo más frío a otro más caliente, sino también que es imposible transmitir calor de un cuerpo más frío a otro más caliente, sin que se produzca un cambio en la naturaleza que sirva como compensación. En mi afán de aclarar este punto tan plenamente como me fuera posible, descubrí una manera de expresar la hipótesis en cuestión en una forma que consideré más simple y conveniente, o sea: ‘El proceso de la conducción del calor no puede ser de ningún modo completamente revertido. Esto expresa la misma idea que la redacción de Clausius, pero sin requerir una explicación adicional. Al proceso que de ninguna manera puede ser completamente revertido yo lo llamé ‘natural’. Hoy en día, el término de uso universal es ‘irreversible’.”

A lo largo de toda su carrera Planck se opuso a la concepción sustentada por los “energéticos” que equiparaban la transferencia de calor con el proceso puramente mecánico de la caída de un cuerpo y sostuvo innumerables debates con Ostwald, Helm y Mach sobre ese tema.

Si bien el tema que lo apasionaba era la Termodinámica, en el año 1900 su atención se centró en un tema distinto. Las mediciones efectuadas por Otto Richard Lummer (1860 – 1925) y Ernst Pringsheim (1859 – 1917) en el *Physikalische Technische Reichsanstalt*, en relación con el espectro térmico, dirigieron su atención a la ley de Kirchhoff, según la cual, en un espacio evacuado al vacío, limitado por paredes reflectantes y que contenga un número cualquiera de cuerpos que emitan y absorban energía térmica, al cabo de cierto tiempo todos los cuerpos tendrán la misma temperatura, y la radiación, con todas sus propiedades (incluyendo la distribución espectral de energía), no dependerá de la naturaleza de los cuerpos sino única y exclusivamente de la temperatura. Planck propuso un método directo para resolver el problema aplicando la teoría electromagnética de Maxwell.

¹²⁷ Planck, M., (1948): *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, J.A. Barth, Leipzig. Pág. 4.

Supuso que el espacio vacío se llenaba con osciladores y resonadores lineales simples, sometidos a una leve amortiguación y con diferentes periodos. Esperaba que el intercambio de energía producido por la radiación recíproca de los osciladores produjera como resultado, al cabo de cierto tiempo, un estado estacionario de la distribución normal de energía que correspondiera a la ley de Kirchhoff. Sobre esta base logró establecer la relación general entre la energía de un oscilador con periodo definido y la radiación de energía de la correspondiente región espectral en el campo que la rodea, cuando el intercambio de energía es estacionario. De esto se derivaba la notable conclusión de que la relación descrita es absolutamente independiente de la constante amortiguadora del oscilador. Esa independencia permitía simplificar todo el problema, mediante la sustitución de la energía del oscilador por la energía de la radiación, remplazando así una complicada estructura, con muchos grados de libertad, por un sistema simple con un solo grado de libertad. A Planck se le ocurrió relacionar, no la temperatura, sino la entropía del oscilador, con su energía.

Puesto que para la irreversibilidad del intercambio de energía entre un oscilador y la radiación que lo activa tiene una importancia característica la segunda derivada de su entropía respecto de su energía, Planck calculó el valor de esa función bajo el supuesto de que es válida la ley de distribución de energía espectral de Wien. Bajo tal supuesto, el recíproco de ese valor es proporcional a la energía. Esa relación cumplía bastante bien con la ley de Wien para bajas energías pero para valores altos las divergencias experimentales eran apreciables. Planck encontró que para energías altas la función es proporcional al cuadrado de la energía. De modo que expresó el valor de la función como la suma de un término proporcional a la energía y de otro término proporcional al cuadrado de la energía, de modo que el primer término fuese decisivo para los pequeños valores de la energía, y el segundo término, para valores más altos. Así obtuvo una fórmula para la radiación que se ajustaba a los datos experimentales, y la presentó en la *Physik Gesellschaft zu Berlín*, el 19 de octubre de 1900.¹²⁸ A la mañana siguiente recibió la confirmación de que su ecuación se ajustaba a los datos experimentales, por lo que se dedicó a la tarea de investigar su verdadero significado físico, lo que lo condujo, siguiendo la línea de pensamiento iniciada por Boltzmann, al estudio de la relación entre entropía y probabilidad. La entropía de dos haces de radiación coherentes es menor que la suma de las entropías de los haces individuales, lo que coincide con la proposición de que la probabilidad de que ocurran dos reacciones mutuamente dependientes es diferente a la probabilidad de que se produzcan las reacciones individuales. Puesto que la entropía S es una magnitud resultante de una suma, y la probabilidad W lo es de una multiplicación, postuló que también en este caso se cumplía $S = k \log W$ y sustituyó S por el valor correspondiente a la ley de radiación que había propuesto. Planck encontró que a efecto de interpretarla como probabilidad era necesario introducir una constante a la que llamó h . Puesto que h representaba la medida de la acción (energía \times tiempo), le dio el nombre de "*quantum elemental de acción*"¹²⁹. De este modo, la naturaleza de la entropía como medida de probabilidad, en el sentido apuntado por Boltzmann, quedó también establecida en la esfera de la radiación.

¹²⁸ Planck, M. (1900). „Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung Verhandlungen“ *Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch.* 2. 202-204; „Zur Theorie der Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum“ *Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch.* 2. 237-245.

¹²⁹ Planck, M. (1901) „Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum“, *Ann. d. Physik.* 4. 553-563; „Über die Elementaquanta der Materie und der Elektrizität“, *Ann. d. Physik.* 4. 564-566.

El problema que se le planteó a Planck fue que la introducción del quantum elemental de acción hacía que la energía asociada a la radiación no tuviese valores continuos sino discretos, lo que estaba en contradicción con la teoría clásica. Durante años trató de incorporar esa magnitud al armazón de la teoría clásica de la Física con resultado infructuoso. Al respecto escribió¹³⁰:

“Mi inútil empeño de adaptar el quantum elemental de acción a la teoría clásica continuó durante gran cantidad de años, y me costó notable esfuerzo. Algunos de mis colegas veían en ello algo que se aproximaba a una tragedia, pero yo lo apreciaba de modo diferente. El cabal esclarecimiento que iba adquiriendo, me parecía lo más valioso. Ahora sabía con certeza que el quantum elemental de acción tenía en la física un papel mucho más im-

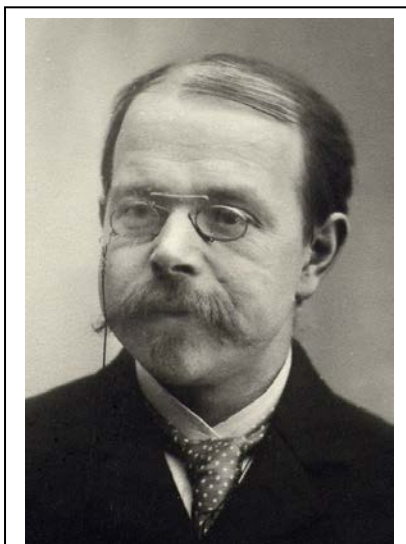


Figura 2.10. W. H. Nernst

portante del que yo originalmente me inclinaba a suponer, y esta comprobación me hizo ver con claridad la necesidad de adoptar métodos de análisis y razonamientos totalmente nuevos en el estudio de los problemas atómicos. El desarrollo de estos métodos — en el que ya no pude tomar una parte activa — fue impulsado principalmente por los esfuerzos de Niels Bohr y Erwin Schrödinger. Con su modelo de átomo y su principio de correspondencia, Bohr estableció la base para la unificación racional de la teoría del quantum con la teoría clásica. Schrödinger, con su ecuación diferencial, creó la mecánica de las ondas, y con ella, el dualismo entre onda y partícula.”

Planck trabajó en estrecha colaboración con Walter Hermann Nernst (1861 – 1941) quien en 1906 formuló el llamado “teorema del calor”. En esa época los cambios de entropía asociados a las transformaciones químicas constituían un problema especial. El desarrollo de la criogenia había incentivado la investigación en la búsqueda de obtener sistemas en equilibrio en el cero absoluto y establecer así los valores de las magnitudes físicas y termodinámicas a esa temperatura. La técnica usual para alcanzar temperaturas tan bajas consistía en comprimir un gas en forma isotérmica y expandirlo adiabáticamente para aprovechar el “efecto Joule – Thomson”. Mediante esa técnica, en 1906, el Laboratorio Criogénico de Leyden había logrado licuar el hidrógeno (p. eb. – 252,5 °C). Para obtener temperaturas más bajas aún, se comenzó a provocar ese efecto utilizando helio en vez de hidrógeno. Nernst encontró que a medida que disminuía la temperatura, el efecto térmico producido mediante la compresión isotérmica y la expansión adiabática era cada vez menor, de manera que el calor intercambiado tendía asintóticamente a cero a medida que la temperatura tendía al cero absoluto, lo que corroboraría que en el cero absoluto los intercambios de calor son imposibles. Suponiendo que los cambios se pudiesen efectuar en forma reversible, esto indicaría que a medida que la temperatura de un sistema tiende a cero la integral $\int dQ/T$ que mide la variación de entropía asociada a los procesos reversibles también tiende a cero. Esta propuesta se conoce históricamente como “teorema del calor”. Por sugerencia de Planck, Nernst postuló que la entropía en el cero absoluto de cual-

¹³⁰ Planck, M., (1948): *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, J.A. Barth, Leipzig. Pág. 9

quier sustancia en un estado de pureza tal que sus cristales sean perfectos, es la misma y la variación de la capacidad calorífica a presión constante con la temperatura se aproxima asintóticamente a cero cuando la temperatura absoluta tiende a cero. La extrapolación de los valores de energías libres y entalpías de diversas sustancias puras llevó a Nernst a postular que no sólo la entropía de los cristales perfectos de sustancias puras en el cero absoluto es la misma sino que ese valor constante es cero. De allí que uno de los enunciados del Tercer Principio de la Termodinámica sea: *En el cero absoluto, la entropía de un cristal perfecto de cualquier sustancia pura es cero*. Como mediante el procedimiento comentado anteriormente no se puede alcanzar el cero absoluto, Fowler y Guggenheim¹³¹ enunciaron el Tercer Principio de la Termodinámica como principio de impotencia *Es imposible, por idealizado que sea, cualquier procedimiento que pueda llevar a un sistema a un estado estable en el cero absoluto mediante un número finito de transformaciones*¹³²

Con el tiempo, la obra de Planck fue reconocida por la comunidad científica a través de nombramientos y distinciones.

En 1894 fue electo miembro de la Preußischen Akademie der Wissenschaften y en 1912 fue nombrado Secretario de la Sección Matemáticas y Ciencias Naturales de esa institución, cargo que ocupó hasta 1943.

En 1918, Planck recibió el Premio Nobel de Física “en reconocimiento a los servicios prestados al avance de la Física por su descubrimiento de los cuantos de energía”.

En 1926 fue nombrado “Fellow” de la Royal Society y en 1929, esa institución le otorgó la medalla Copley.

Entre 1930 y 1937 fue presidente de la *Kaiser Wilhelm Gesellschaft*, la más importante organización de investigación de Alemania. Su autoridad no emanaba del nombramiento sino del respeto que gozaba entre la comunidad científica alemana y que le permitió no sólo hacer, en pleno régimen nazi, una encendida defensa de los méritos de Einstein sino censurar personalmente a Hitler por sus políticas racistas.

Su vida personal estuvo signada por las tragedias. Su primera esposa y amiga de la infancia Marie Merck, con la que se había casado en Kiel en 1885, falleció en 1909. De los cinco hijos que tuvo con ella, el mayor, Karl, murió en combate en 1916. Su hija Margarete, falleció al dar a luz en 1917. Su otra hija, Emma, falleció en 1919, también durante un parto. El menor, Erwin, fue implicado en el frustrado atentado a Hitler del 20 de julio de 1944. Fue brutalmente torturado por la Gestapo y ejecutado. En 1944, la casa de Planck en Berlín fue totalmente destruida durante un bombardeo.

A la finalización de la guerra, Planck se mudó a Göttingen con su segunda esposa, su prima Marga von Hösslin, donde falleció el 4 de octubre de 1947.

¹³¹ **Fowler, R. H. - Guggenheim, E. A.**, (1940): *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, p. 224.

¹³² Mediante la técnica de desimantación adiabática nuclear, hoy en día se obtienen temperaturas absolutas negativas. Estos resultados experimentales, no invalidan los principios de la Termodinámica ya que a esas temperaturas los estados no son de equilibrio.

§ 2 – 10. Gibbs, de la Termodinámica a la Fisicoquímica

Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903), nació en New Haven, Connecticut. Ingresó al Yale College en 1854 y se graduó en 1858, recibiendo durante sus estudios diversos premios por su excelencia en latín y Matemática; Los cinco años siguientes continuó sus estudios en la Universidad de New Haven. En 1863 recibió el grado de Doctor en Filosofía y fue nombrado tutor en el College por tres años. Durante los primeros dos años de su tutoría enseñó latín, mientras que durante el tercero enseñó Física. Al finalizar su tutoría viajó al exterior con sus hermanas pasando el invierno 1866-67 en París y el año siguiente en Berlín donde asistió a las conferencias de Heinrich Gustav Magnus (1802 – 1870) y otros profesores de Física y Matemática. En 1868 fue a Heidelberg donde asistió a conferencias de Helmholtz y Kirchhoff, regresando a New Haven en 1869. Dos años más tarde fue designado Profesor de Física Matemática en el Yale College, cargo en el que continuó hasta su fallecimiento.

En 1873, publicó dos trabajos sobre Física Matemática en *Transactions of the Connecticut Academy*, el primero titulado "*Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids*,"¹³³ y el segundo "*A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*."¹³⁴ Estos fueron seguidos en 1876 y 1878 por las dos partes de "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*"¹³⁵ una de las más importantes contribuciones a la Física y a la Termodinámica del siglo XIX.

Gibbs solía emplear ilustraciones geométricas como símbolos y ayuda para la imaginación en lugar de los modelos mecánicos tan comunes entre los investigadores. En particular, cuando se trata de analizar tanto el trabajo como el calor intercambiados son muy útiles sus diagramas volumen – entropía — dos variables extensivas — que aventajan a los diagramas de Clapeyron o a los diagramas entrópicos — que utilizan como coordenadas las variables intensivas la presión y la temperatura, respectivamente.

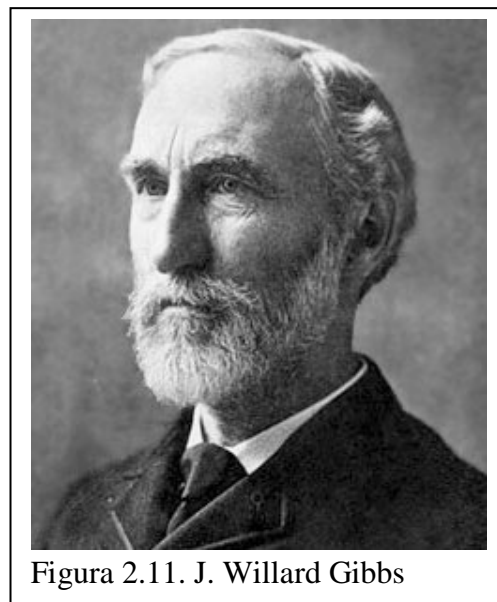


Figura 2.11. J. Willard Gibbs

"*On the Equilibrium...*" es un extenso y meticuloso estudio de la Termodinámica de equilibrio. Prologado por los famosos enunciados de Clausius "*Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*" establece los criterios de equilibrio y estabilidad

I For the equilibrium of any isolated system it is necessary and sufficient that in all possible variations of the state of the system which do not alter its energy, the variation of its

¹³³ *Conn. Acad.* Vol II. pp. 309-342, 1873

¹³⁴ *Conn. Acad.* Vol II. pp. 382-404, 1873

¹³⁵ *Conn. Acad.* Vol. III. pp. 108-248, Oct., 1875 – May, 1876 y pp. 343 – 524 May, 1877 – July, 1878

entropy shall either vanish or be negative. If ϵ denote the energy, and η the entropy of the system, and we use a subscript letter after a variation to indicate a quantity of which the value is not to be varied, the condition of equilibrium may be written

$$(\delta\eta)_{\epsilon} \leq 0 \quad (1)$$

II. For the equilibrium of any isolated system it is necessary and sufficient that in all possible variations in the state of the system which do not alter its entropy the variation of its energy shall either vanish or be positive. This condition may be written

$$(\delta\epsilon)_{\eta} \geq 0 \quad (2)^{136}$$

y a partir de esas condiciones hizo un exhaustivo estudio de los distintos tipos de equilibrio: heterogéneos, de solubilidad, de fases, osmótico, etc. Analizó las ecuaciones fundamentales para gases ideales llegando a establecer una ecuación termodinámica de estado para esos gases. Incluyó un estudio detallado sobre el trabajo superficial — introduciendo el concepto de “tensión interfacial” —, la teoría de la capilaridad y la influencia del campo gravitatorio sobre los sistemas en equilibrio. Fue allí donde introdujo, a partir de la función de la Helmholtz, la función energía libre. Gibbs designaba a la función de Helmholtz con $\psi = \epsilon - t\eta$; encontrando para un cambio infinitesimal a temperatura constante que $-d\psi = dW$, es decir la función de Helmholtz cambiada de signo mide el trabajo total intercambiado por el sistema en una transformación isotérmica. Introduciendo el concepto de entalpía (que él designó con χ) encontró la expresión de la función que hoy se conoce como energía libre de Gibbs $\xi = \epsilon - t\eta + pV$, a partir de la cual dedujo la expresión general para sistemas de composición variable y lo que hoy conocemos como potencial químico. El artículo incluye también un estudio detallado sobre equilibrio de fases y la famosa “regla de las fases”, equilibrios en el punto crítico, equilibrios en soluciones y entre fases sólidas y un capítulo dedicado a la fuerza electromotriz.

La “*Transactions of the Connecticut Academy*” era una revista de escasa circulación de modo que era prácticamente desconocida en los círculos científicos. Si a eso se le suma la notoria timidez de Gibbs, puede encontrarse una explicación de porqué en 1880 científicos de la talla de Johann Diderik van der Wals, o Kelvin desconocían la regla de las fases. Fue Ostwald, quien quedó tan impresionado con la profundidad y el rigor del trabajo de Gibbs, que no sólo lo publicitó en el ambiente académico, sino que en 1891 lo tradujo al alemán. En 1899, Henry Louis Le Chatelier lo tradujo al francés.

Entre los años 1882 y 1889, publicó cinco trabajos en el *American Journal of Science* vinculados a la teoría electromagnética y a la óptica.

“*On the Equilibrium...*” fue considerada la obra más importante escrita en el siglo XIX sobre temas de Termodinámica vinculados con la Química, trabajo que sentó las bases de la Fisicoquímica. Pero su último trabajo, “*Elementary Principles in Statistical Mechanics*”, tiene una relevancia

¹³⁶ *Conn. Acad.* Vol. III. p. 109 Oct., 1875.

mayor ya que trata de dar un fundamento teórico a las conclusiones de la Termodinámica que surgen de los resultados experimentales.

En esta obra Gibbs consideró sistemas en equilibrio formados por un elevado número de partículas en movimiento que cumplen con las ecuaciones de Hamilton para el movimiento. Para efectuar un estudio estadístico de las posiciones y cantidades de movimiento de las partículas constituyentes de ese sistema real, estableció el concepto de “ensamble” como un conjunto enorme de sistemas idénticos al sistema en estudio que son independientes entre sí y que difieren únicamente en las configuraciones y velocidades de sus partículas individuales.

A partir del estudio de estos ensambles, desarrolló las ecuaciones fundamentales de lo que se daría en llamar “Mecánica Estadística” y las aplicó a los llamados “ensambles canónicos” que son ensambles representativos de sistemas cerrados e isotérmicos (en los que el número de partículas, el volumen y la temperatura permanecen constantes) y a los “ensambles microcanónicos”, representativos de los sistemas aislados (en los que se mantienen constante el número de partículas, el volumen y la energía). En el desarrollo de las ecuaciones encontró muchas similitudes con las ecuaciones de la Termodinámica. Sin embargo, fue muy cauteloso en cuanto a la “reducción” de la Termodinámica a la Mecánica Estadística. Al analizar las analogías entre ambas disciplinas escribió:

“...it should be distinctly stated that, if the results obtained when the numbers of degrees of freedom are enormous coincide sensibly with the general laws of thermodynamics, however interesting and significant this coincidence may be, we are still far from having explained the phenomena of nature with respect to these laws. For, as compared with the ease of nature, the systems which we have considered are of an ideal simplicity. Although our only assumption is that we are considering conservative systems of a finite number of degrees of freedom, it would seem that this is assuming far too much, so far as the bodies of nature are concerned. The phenomena of radiant heat, which certainly should not be neglected in any complete system of thermodynamics, and the electrical phenomena associated with the combination of atoms, seem to show that the hypothesis of systems of a finite number of degrees of freedom is inadequate for the explanation of the properties of bodies.”¹³⁷

Se puede considerar que el trabajo de Gibbs ha contribuido al desarrollo de la Termodinámica como el trabajo de Maxwell lo hizo al desarrollo del Electromagnetismo.

¹³⁷ “...debería expresarse claramente que si los resultados, cuando el número de grados de libertad son enormes, coinciden con las leyes generales de la Termodinámica por más interesante y significativa que sea esta coincidencia, estamos lejos de haber explicado los fenómenos de la naturaleza mediante esas leyes. Ya que comparados con la naturaleza en reposo, los sistemas que hemos considerado son de una simplicidad ideal. Si bien nuestra única suposición es que estamos considerando sistemas conservativos con un número finito de grados de libertad, parecería que esto es demasiado pretencioso, demasiado en lo que concierne a los cuerpos de la naturaleza. Los fenómenos de calor radiante, que ciertamente no pueden despreciarse en un sistema termodinámico completo y los fenómenos eléctricos asociados con la combinación de los átomos parecen demostrar que la hipótesis de sistemas con un número finito de grados de libertad son inadecuados para la explicación de las propiedades de los cuerpos”. **Willard Gibbs, J., (1902); *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale University Press, Pág. 166.**

Gibbs, también se destacó en el desarrollo del Álgebra vectorial, y en algunos aspectos de la Astronomía.

Los méritos científicos de Gibbs fueron reconocidos formalmente por un gran número de sociedades científicas y universidades. Fue miembro de la Connecticut Academy of Arts and Sciences, de la National Academy of Sciences, de la American Academy of Arts and Sciences, de la American Philosophical Society, de la Dutch Society of Sciences, Haarlem, de la Bayerische Akademie der Wissenschaften, de la Royal Institution of Great Britain, de la Cambridge Philosophical Society, de la London Mathematical Society, de la Manchester Literary and Philosophical Society, de la Royal Academy of Amsterdam, de la Royal Society of London, de la Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, del Institut Français, de la Physical Society of London y



Figura 2.12. C. Carathéodory

de la Akademie der Wissenschaften von Brandenburg und Berlin y de la Preußischen Akademie der Wissenschaften. Recibió grados honorarios del Williams College, y de las universidades de Erlangen, Princeton, y Christiania. En 1881 recibió la medalla Rumford de la American Academy of Boston, y en 1901 la Medalla Copley de la Royal Society of London.

§ 2 – 11. Carathéodory y la entropía como teorema

Constantin Carathéodory (1885 – 1955), nacido en Munich, hijo de un diplomático turco es considerado en la literatura como “matemático griego”. Estudió en la École Militaire de Belgique de donde egresó como ingeniero civil. Luego estudió matemáticas en la Universidad de Berlín y completó sus estudios en la Universidad de Göttingen, donde obtuvo su Ph.D. en 1904 bajo la supervisión de Hermann Minkowski. Fue profesor en las universidades de Hannover (1909), Breslau (1910-1913), Göttingen (1913-1918), y Berlín (1918-1920). En 1920 fue nombrado profesor de Matemática en la Universidad de Smyrna en Anatolia. Cuando los turcos arrasaron Smyrna, Carathéodory pudo salvar la biblioteca de la Universidad haciéndola trasladar a la Universidad de Atenas. Posteriormente enseñó Matemáticas en la Universidad de Munich.

La idea fundamental del enfoque de Carathéodory está basada en el estudio de las formas y ecuaciones diferenciales pfaffianas.

Una ecuación diferencial de la forma

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

se conoce como una ecuación diferencial pfaffiana (o de Pfaff).

Carathéodory formuló dos teoremas relacionados con estas ecuaciones. El Primer Teorema de Carathéodory establece que:

Si para una expresión diferencial de Pfaff en cualquier número de variables existe un factor integrante, entonces en el dominio de estas variables y en una región arbitrariamente cercana a un punto P, existen otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una curva que sea solución de la ecuación diferencial Pfaffiana.

El Segundo Teorema de Carathéodory plantea lo siguiente:

Si una ecuación diferencial de Pfaff

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

tiene la propiedad de que en el dominio de sus variables, cada región en la vecindad de un punto P contiene otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una solución de la ecuación diferencial $dF = 0$, entonces existe un factor integrante para la expresión.

La expresión correspondiente al Primer Principio de la Termodinámica para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo haya trabajo de volumen, tiene la forma:

$$\delta Q = dU + p dV$$

es decir, tiene la apariencia de una forma diferencial pfaffiana. Si además el sistema efectuase un trabajo superficial variando su superficie en ds

$$\delta Q = dU + p dV + \gamma ds$$

Para sistemas más complejos pueden existir otras formas de trabajo, con lo que la expresión del Primer Principio sería del tipo

$$\delta Q = dU + p dV + \gamma ds + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

De acuerdo con el segundo teorema de Carathéodory, si para esta forma diferencial existen puntos inaccesibles (las condiciones de accesibilidad están determinadas por la forma de las funciones que acompañan a los diferenciales), entonces el diferencial δQ tiene un factor integrante λ que transforma a la relación $\delta Q/\lambda$ en una diferencial exacta

$$\delta Q/\lambda = d\Phi$$

De esta manera, existe una primera integral para $d\Phi$, lo que implica que es una función de punto (función de estado). Haciendo al factor integrante λ igual a la temperatura absoluta T , Carathéodory encontró que la función de estado Φ puede hacerse igual a la entropía. Mediante el cambio de variables, Φ por S y λ por T , resulta que si hay una transformación que lleva a un sistema desde un estado \mathcal{E}_i hasta un estado \mathcal{E}_f y para esa transformación la variación de la función de estado entropía puede obtenerse mediante la expresión

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

entonces, desde cualquier estado \mathcal{E}_j próximo a cualquier estado \mathcal{E}_k por el cual atraviesa el sistema, es imposible acceder a \mathcal{E}_k mediante la expresión anterior.

De la imposibilidad de alcanzar ciertos puntos (estados) se deriva la existencia de procesos imposibles. Así, todos los resultados obtenidos de la forma clásica pueden ser derivados a partir del segundo teorema de Carathéodory.

La deducción de Carathéodory es más abstracta que la clásica, pero tiene a su favor la ventaja de ser más general, precisa y rigurosa. Va de lo general a lo particular, se concentra en la forma general de las ecuaciones de los sistemas termodinámicos y no en características particulares de algunos sistemas (máquinas térmicas, refrigeradores, bombas de calor, etc). Con el método clásico se tiene la situación opuesta, a partir de sistemas particulares se hacen extrapolaciones. Resulta bastante extraño tener que explicar el comportamiento de un sólido durante un esfuerzo cortante, o el comportamiento viscoso o elástico de un material, sobre la base del funcionamiento de una máquina térmica que opera cíclicamente de manera reversible.

Además de estas contribuciones al tratamiento matemático del Segundo Principio, Carathéodory realizó importantes contribuciones a la teoría de las funciones de varias variables, a la óptica geométrica y a la teoría especial de la relatividad.

III. ¿EL SEGUNDO PRINCIPIO TIENE VALIDEZ UNIVERSAL?

§ 3 - 1. Introducción

Los primeros enunciados formales del Segundo Principio de la Termodinámica datan de alrededor de 1850, pero quienes lo enunciaron, con el tiempo fueron cambiando la manera de expresarlo. A su vez, los distintos enunciados provocaron críticas de los estudiosos y si bien las aplicaciones prácticas de la Termodinámica iban incrementando el desarrollo tecnológico, las controversias acerca de su real significado y la posible extensión del mismo más allá de las máquinas térmicas generaban múltiples discusiones epistemológicas entre los especialistas.

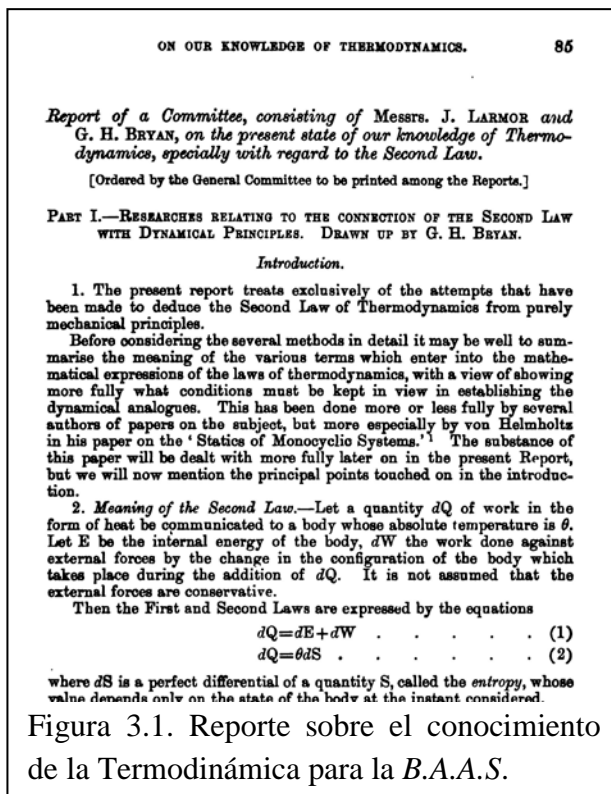


Figura 3.1. Reporte sobre el conocimiento de la Termodinámica para la B.A.A.S.

Así cuatro décadas después de su formulación seguía existiendo tanta confusión acerca de la forma de enunciar el Segundo Principio, sobre su significado y de sus alcances que la *British Association for the Advancement of Science* decidió comisionar a George Hartley Bryan y Joseph Larmor para que presenten un informe sobre “*The Present State of Our Knowledge of Thermodynamics*” a fin de aclarar el significado de este Principio. La primera parte del informe final, fue presentado por Bryan en 1891,¹³⁸ cubría varios intentos de relacionar el Segundo Principio con los principios de la Dinámica, e incluía los primeros intentos de Ludwig Boltzmann y Clausius, así como una interpretación del *Teorema H* de Boltzmann, así como las interpretaciones introducidas por Helmholtz para las transformaciones cíclicas. La segunda parte de informe la presentó Bryan en 1894¹³⁹ y fue discutida en la reunión

¹³⁸ Bryan, G. H., (1891): “Researches relating to the Connection of the Second Law with Dynamical Principles”, *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, **61**, pp. 85 – 102.

¹³⁹ Bryan, G. H., (1894): “The Laws of the Distribution of Energy and Their Limitations, *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, **64**, pp. 64 – 106.

anual de la *Association* en la que el propio Boltzmann estuvo presente y defendió su posición de vincular la Termodinámica con la “Teoría cinética de los gases”. Las discusiones fueron muy intensas pero no se llegó a ninguna conclusión.

Las discusiones acerca del alcance y significado del Segundo Principio siguieron, durante 1894 y 1895, a través de varios artículos publicados por Culverwell y Boltzmann en la revista *Nature*.¹⁴⁰

Cuando a fines del siglo XIX una parte de la generación de físicos jóvenes, comenzó a aceptar las ideas de Boltzmann, Ernst Zermelo, un asistente de Max Planck le encontró una falla en la demostración estricta del *Teorema H*.

El mismo Planck en las sucesivas ediciones de su “*Vorlesungen...*” fue mutando su manera de tratar de expresar el Segundo Principio para darle validez universal.

El 1909, Constantin Carathéodory presentó la primera formulación matemática del Segundo Principio sobre la base de las ecuaciones de Pfaff y, en 1921, al tratar de simplificar el tratamiento de Carathéodory, Max Born le dio una interpretación distinta a ese principio.

Hubo tantas formulaciones, interpretaciones y alcances del Segundo Principio que, en la década de 1940, el físico y filósofo de la ciencia Percy W. Bridgman, se lamentaba diciendo “*Han habido casi tantas formulaciones de la Segunda Ley como discusiones hubo sobre ella*”¹⁴¹. Y aún hoy en día, no existe consenso en la comunidad científica acerca de la forma de enunciar este Principio, ni de su verdadero significado ni de la real dimensión de su aplicación.

Nuestro objetivo, en este capítulo, es el de proveer información que permita conocer las posturas más relevantes acerca del significado y alcance del Segundo Principio y, a partir de un análisis de las mismas, demostrar que ninguna de ellas es aplicable a la totalidad de las transformaciones termodinámicas.

A diferencia de las leyes del movimiento de Newton¹⁴², — que, en el campo de la Mecánica Clásica, tienen plena validez para cualquier tipo de movimiento no relativista ni cuántico — las diversas formulaciones del Segundo Principio parecen carecer de esa validez para cualquier transformación en el campo de la Termodinámica Clásica. Obviamente, aquellos enunciados referidos a transformaciones *cíclicas* carecen de la pretensión universalista. Así ciertos enunciados que establecen una imposibilidad en tales transformaciones pueden no ser válidos para transformaciones abiertas. Por ejemplo, un enunciado bastante frecuente establece la imposibilidad de que en una transformación cíclica se logre transformar en trabajo todo el calor absorbido de una fuente que tenga la misma temperatura en todos sus puntos. Sin embargo, esto es posible si el sistema es un gas que se

¹⁴⁰ E. P. Culverwell. “Dr. Watson’s proof of Boltzmann’s theorem on performance and distribution, *Nature*, 50, 617, 1894; “The Kinetic theory of gases”, *Nature*, 78, 1894; “Boltzmann’s Minimum Theorem”, *Nature*, 51, 246, 1895: L. Boltzmann, “On certain questions in the theory of gases”, *Nature*, 51, 413, 1895.

¹⁴¹ **Bridgman, P. W.**, (1941) *The Nature of Thermodynamics*, Harvard University Press, Reimpreso (Peter Smith. Gloucester Mass., 1969), pág. 116.

¹⁴² Tal como él las enunciara en sus “*Principia...*” y no las versiones simplificadas que figuran en muchos textos.

comporta idealmente y experimenta una transformación isotérmica reversible. En tal transformación todo el calor absorbido por el gas de la fuente isotérmica se convierte en trabajo.

Otros enunciados como “la fricción es un proceso irreversible” o “el calor fluye espontáneamente en el sentido de las temperaturas decrecientes” son de aplicación particular y carecen de interés en transformaciones donde no hay fricción, o esta es despreciable, o en transformaciones adiabáticas.

Entre los enunciados con pretensión universalista, los más comunes se refieren a cómo cambia la coordenada termodinámica entropía en distintos tipos de procesos. En este tipo de enunciados, una descripción común y preliminar del Segundo Principio es que establece que todo sistema material *en equilibrio termodinámico* puede ser caracterizado mediante una coordenada extensiva del mismo llamada entropía. Que esta entropía es función de estado, es decir, tal que su variación depende de las *modificaciones* que sufre el sistema y no de sus *transformaciones*. Así se ha afirmado que todo proceso espontáneo que ocurre en un sistema, va acompañado por un aumento de su entropía. Otros enunciados son algo más restringidos, por ejemplo, al sostener que la entropía no puede disminuir en procesos físicos¹⁴³ isotérmicos e isobáricos o cuando el sistema que evoluciona permanece adiabáticamente aislado, por ejemplo, aislado de todo intercambio de calor con su ambiente. Si bien este enunciado no puede considerarse “universalista” ya que incluye condiciones muy restrictivas, ha tenido y tiene un consenso bastante generalizado. No obstante, siguen existiendo posiciones disímiles y, a menudo, contradictorias cuando se quiere dar un significado preciso a conceptos que explícita o implícitamente están involucrados en los enunciados. Términos como “reversible”, “adiabático”, “cuasiestático” y otros que aparecen en la literatura termodinámica son sujetos a distintas interpretaciones. A esto debemos sumarle la discusión acerca de si esta coordenada está relacionada o no con la llamada “flecha del tiempo”.

Para establecer una relación entre la entropía y la “flecha del tiempo”, debería demostrarse que esta magnitud varía durante *todas* las transformaciones irreversibles, pero se mantiene constante durante *todas* las reversibles. Sólo en ese caso, a partir de los valores de entropía correspondientes a la evolución entre dos estados podríamos predecir *cuál de los dos precede al otro en el tiempo en ausencia de agentes externos*. En el caso de las transformaciones puramente mecánicas de un sistema, la variable que se puede asociar a la flecha del tiempo es la energía potencial que ese sistema tiene en un campo de fuerzas. En este tipo de transformaciones sólo hay ocurrencia espontánea cuando se verifica una disminución de la energía potencial. En el caso de interacciones eléctricas, el indicador de transformación espontánea es la variación de la energía potencial eléctrica ya que sólo ocurren transformaciones espontáneas si la energía potencial eléctrica disminuye.

En el caso de cualquier transformación química, en la que la presión inicial es igual a la presión final y la temperatura inicial es igual a la final, el criterio de espontaneidad viene dado por la variación de la energía libre de Gibbs, ya que toda transformación isobárica e isotérmica espontánea va acompañada por una disminución de energía libre ($\Delta G_{p,T} < 0$).

¹⁴³ Entendiendo por proceso físico toda transformación en la que la composición química del sistema que lo experimenta permanece constante.

En la segunda mitad del siglo XIX, algunos autores supusieron que, en los sistemas termodinámicos la energía interna podría desempeñar el rol de indicador de espontaneidad, pero esta suposición debió ser descartada cuando se comprobó que existen procesos espontáneos, como la mezcla isobárica e isotérmica de dos gases que se comportan idealmente, que ocurren sin variación de la energía interna.

La experiencia ha demostrado que hay una gran variedad de transformaciones, en las que la variación de entropía no puede ser negativa, que es nula si tales transformaciones son reversibles y aumenta si son irreversibles (o espontáneas). Esto ha llevado a muchos autores a generalizar esta característica lo que se ha repetido en una multitud de libros sobre Termodinámica. Algunos autores sostienen que si en un sistema adiabáticamente aislado ocurre una transformación, — como ser un cambio en el modo de agregación o en la estructura cristalina, la disolución de una sustancia en un solvente, la mezcla de gases, etc. — y sólo se conocieran los valores de la entropía en dos estados distintos, se podría establecer *a priori* su ordenamiento temporal. Dado que los procesos físicos irreversibles sólo pueden ocurrir en un único sentido y que la entropía aumenta en los procesos irreversibles pero no en los reversibles, la entropía sería un indicador de la espontaneidad de los procesos, por lo tanto, la variación de entropía asociada a un tal proceso, sería indicadora de la “flecha del tiempo”.

A esta generalización se le pueden hacer dos objeciones: La primera tiene que ver con la diferencia entre una postulación teórica de un proceso y su implementación práctica. La Termodinámica sólo puede cuantificar los cambios en las variables en aquellos procesos que van de un estado de equilibrio a otro, ya sean espontáneos o forzados. Si, por ejemplo, un sistema está adiabáticamente aislado no puede sufrir ningún cambio de su estructura cristalina ya que para ello se requiere el intercambio de calor con el medio exterior. De modo que, si bien, *teóricamente* se puede concebir tal proceso, *fácticamente*, el mismo es imposible. La segunda objeción es inherente a toda generalización ya que al incluir un cuantificador universal (*siempre, todos, ningún, cada vez que, etc.*) basta encontrar un contraejemplo para que la generalización sea refutada. Más adelante daremos algunos ejemplos de refutaciones logradas mediante contraejemplos.

Max Planck, quien fue uno de los más prestigiosos eruditos en Termodinámica, sostuvo que la verdadera esencia de esa disciplina estaba marcada por los procesos irreversibles y por la variación de entropía asociada a ellos. Al respecto escribió “... *stürzt der ganze Bau des zweiten Hauptsatzes zusammen, [...] und die Arbeit der Theorie muss von vorne beginnen.*”¹⁴⁴ y respecto del incremento de la entropía, afirmó “*dass es daher für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Maass gibt als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie.*”¹⁴⁵.

Otros prestigiosos eruditos han asociado irreversibilidad con aumento de entropía, lo que significa que, para ellos, el aumento de entropía de un sistema es un indicador de la dirección del tiempo en que en ese sistema se producen los eventos. Entre esos autores podemos citar a:

¹⁴⁴ “...*el edificio entero de la Segunda Ley se derrumbaría [...] y el trabajo teórico debería comenzar desde el principio, Planck, M., (1897): Vorlesungen über Thermodynamik, Veit & Comp, Leipzig, § 113.*

¹⁴⁵ No hay ninguna otra medida general para la irreversibilidad de un proceso, que la cantidad del aumento de entropía. (*Ibid.* §134).

Rudolf Clausius, en 1865, fue el primero en establecer una correlación entre irreversibilidad de los procesos y los cambios de entropía de los sistemas en los cuales esos procesos se cumplen.

Una de las características distintivas de la Termodinámica, es la irreversibilidad de la casi totalidad de los procesos que estudia. Esto la diferencia de la Mecánica Clásica que, en su formalización tradicional a partir del *Principio de mínima acción*, es simétrica para la reversión temporal. Clausius y otros tratadistas han intentado deducir el Segundo Principio de la Termodinámica a partir de los Principios de la Mecánica y todos han fallado. En su *Thermodynamique*¹⁴⁶, Henri Poincaré le dedicó todo el extenso capítulo XVII, “*Réduction des principes de la Thermodynamique aux principes généraux de la Mécanique*”, y llegó a la conclusión:

Toutes les tentatives de cette nature doivent donc être abandonnées; la seule qui aient quelque chance de succès sont celles qui sont fondées sur l'intervention des lois statiques comme, par exemple, la théorie cinétique des gazes.

Ce point de vue, que je ne puis développer ici, peut se résumer d'une façon un peu vulgaire comme il suit :

*Supposons que nous voulions placer un grain d'avoine au milieu d'un tas de blé; cela sera facile; supposons que nous voulions ensuite l'y retrouver et l'en retirer; nous ne pourrions y parvenir. Tous les phénomènes irréversibles, d'après certains physiciens, seraient construits sur ce modèle.*¹⁴⁷

Dado que una disciplina es autónoma en tanto sus principios, postulados o axiomas no se pueden deducir de los principios, postulados o axiomas de otra disciplina y que, hasta ahora, nadie ha podido demostrar que el Segundo Principio de la Termodinámica se puede deducir de la Mecánica o de alguna otra rama de la Física, se debe considerar a la Termodinámica como una ciencia autónoma.

Esto no implica negar que la Termodinámica haya surgido de los intentos de resolver problemas de la Física o que los métodos de investigación hayan sido tomados de esta disciplina, sino sólo que, en el proceso de su axiomatización, se fueron encontrando cuatro principios que resultan ser autónomos y que tienen tal importancia que a partir de ellos se pueden deducir los comportamientos de los sistemas termodinámicos y las regularidades que rigen todos esos comportamientos.

Otros autores, han tratado de minimizar la falta de una conexidad completa entre la reversibilidad de procesos mecánicos submicroscópicos y procesos macroscópicos irreversibles, achacando esa falta a la

¹⁴⁶ **Poincaré, H., (1892);** *Thermodynamique*, Georges Carré, Editeur, Paris, pp. 419 – 450.

¹⁴⁷ Todas las tentativas de esta naturaleza deben ser abandonadas, las únicas que tienen alguna chance de tener éxito son aquellas que están fundamentadas sobre la intervención de leyes estáticas como, por ejemplo, la Teoría cinética de los gases.

Este punto de vista que no puedo resumir aquí, puede resumirse de un modo un poco vulgar como el siguiente:

Supongamos que queremos colocar un grano de avena en el medio de un montón de trigo, esto será fácil. Supongamos que, a continuación queremos encontrarlo y retirarlo. No podremos lograrlo. Según algunos físicos, todos los fenómenos irreversibles se forman de esta manera.

ligereza con que se emplean los términos en Termodinámica. Entre estos autores, se puede mencionar a Josef-Maria Jauch¹⁴⁸, a Peter Landsberg¹⁴⁹ y a Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa¹⁵⁰. Para ellos, no hay un verdadero conflicto entre la irreversibilidad de los procesos termodinámicos y el carácter reversible de los principios de la Mecánica. Sostienen que la divergencia se debe a la confusión que provoca la asignación descuidada del significado de los términos. Así, el término “reversible” en Termodinámica no tiene nada que ver con el significado de este término en la Mecánica Clásica o en la Química. Mientras que en Mecánica Clásica la reversibilidad viene dada por los cambios de signos en las ecuaciones horarias, en Química se considera reversible un proceso que ocurriendo en forma isotérmica e isobárica en un sistema cerrado alcanza el equilibrio entre las concentraciones de reactivos y productos, mientras que en Termodinámica una transformación es reversible sí y sólo si admite una inversa (cf. Sección 1 – 1).

Otra de las dificultades que surgen, se debe a que para vincular la variación de entropía con la evolución temporal de los sistemas se utilizan argumentos en los cuales se parte de sistemas cuyos estados iniciales son de no equilibrio. Es un resultado de la observación que *todo sistema evoluciona espontáneamente hacia un estado de equilibrio compatible con sus condiciones exteriores* y que en muchísimas de esas evoluciones la entropía alcanza un valor máximo. A partir de los resultados se argumenta la correlación entre aumento de entropía y la flecha del tiempo. Ese argumento merece dos objeciones. En primer lugar que no se hace referencia a la relación inicial entre las variables de estado del sistema en estado de no equilibrio y las condiciones exteriores. Valga el siguiente ejemplo: Sea el estado inicial de no equilibrio, vapor de agua a 150°C en un recipiente metálico supuesto indeformable y sean las condiciones exteriores, temperatura 25°C y 1atm. Alcanzado espontáneamente el equilibrio, el sistema estará a 25°C y parte de vapor de agua habrá condensado. Como la entropía molar de la fase líquida de cualquier sustancia es menor que la entropía molar de su fase vapor, la entropía total del sistema habrá disminuido en vez de aumentar. La segunda objeción es epistemológica. No se puede argumentar que la evolución espontánea hacia el equilibrio resulta del Segundo Principio debido a que la entropía *no está definida para estados que no son de equilibrio*, tal como le reprochara Kirchhoff a Planck¹⁵¹ al revisar su tesis.¹⁵²

La entropía es una *función termodinámica de estado*, por lo que su variación depende exclusivamente de los estados inicial y final de cualquier transformación, independientemente si la misma ocurre de manera “reversible” o irreversible y, aunque no se define para estados intermedios irreversibles su variación se puede calcular en tanto que en los estados extremos, las variables de estado

¹⁴⁸ Jauch, J. M., (1972): “On a new foundation of equilibrium thermodynamics”, *Foundations of Physics*, 2, 327-332.

¹⁴⁹ Landsberg, P., (1956): “Foundations of thermodynamics”, *Review of Modern Physics*, 28, 363-393.

¹⁵⁰ Ehrenfest-Afanassjewa, T., (1959): “Preface to the Translation”, en P. Ehrenfest, and T. Ehrenfest Afanassjewa, “*The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in mechanics*”, Cornell University Press, Ithaca, pág. viii-x. Reimpreso por Dover, (1990), New York.

¹⁵¹ Ver Sección 2 – 9.

¹⁵² De hecho, todas las funciones termodinámicas de estado, están solamente definidas para estados de equilibrio, en los que cada variable de estado tiene un valor unívoco. Si, por ejemplo, un sistema tiene distintas temperaturas en dos de sus puntos que no están térmicamente aislados, tendrá infinitas temperaturas entre ellos, las que irán variando con el tiempo. Como los valores de todas las funciones termodinámicas dependen de la temperatura, no habrá manera de asignarles a cada una un valor determinado.

del sistema tengan valores perfectamente definidos. Para que los valores de las variables de estado en un estado dado estén perfectamente definidos, ese estado debe ser de equilibrio. De modo que la variación de la entropía de un sistema sólo se puede calcular cuando el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio. Ahora bien, ¿puede calcularse la variación de entropía de una transformación que ocurra en un sistema aislado? Muchos tratados sobre Termodinámica dan multitud de ejemplos de cómo se calcula. No han tenido en cuenta que, por definición, los estados de equilibrio permanecen sin cambios con el transcurso del tiempo a menos que se actúe sobre el sistema desde el exterior. Pero si el sistema está aislado y en equilibrio, permanecerá en ese estado en tanto continúe aislado y las variaciones de entropía sólo ocurrirán cuando el sistema sea perturbado, es decir, cuando deje de estar aislado.

De lo expuesto en esta parte de nuestro trabajo, resulta evidente que no hay un criterio unánime acerca de lo que realmente establece el Segundo Principio y qué relación guarda con la flecha del tiempo o con el equilibrio termodinámico.

A fin de investigar el significado del Segundo Principio con más detalle, es necesario tener un dominio más estrecho de algunos temas involucrados. Como hemos mencionado en la segunda parte de este trabajo, muchas definiciones del Segundo Principio se refieren a que ciertos procesos son imposibles.¹⁵³ “No se puede construir un *móvil perpetuo* de segunda especie”, “No se puede transferir calor de un cuerpo a otro que se encuentra a mayor temperatura sin la intervención de algún agente externo”, etc. Pero el término “posible” (y algunos términos relacionados) puede ser entendido en varios sentidos. Generalmente “posible” suele tener tres interpretaciones:

1) “Permitido según alguna teoría determinada”. En este sentido, un proceso es posible si se puede establecer un modelo de teoría en el cual ese proceso ocurre. Así, por ejemplo, Kurt Gödel, aplicando la teoría general de la relatividad, dedujo que un objeto que aún viajando a una velocidad *menor* que la de la luz en el vacío puede arribar a su propio pasado¹⁵⁴.

2) “Fácticamente Disponible”. Este es el criterio seguido por Planck y muchos científicos. En esta interpretación, no basta que un proceso no contravenga a una teoría, sino que las condiciones en el presente permitan su realización. Si bien las leyes de la Mecánica no impiden que el Sol salga por el Oeste y se ponga en el Este, en el presente, este proceso es fácticamente imposible. Otro ejemplo es el siguiente: El enunciado de Ralph Howard Fowler y Edward Armand. Guggenheim del Tercer Principio era¹⁵⁵: “Es imposible, por idealizado que sea, alcanzar el cero absoluto mediante un número finito de operaciones”, imposibilidad inferida a partir del “teorema del calor” de Nernst.

¹⁵³ De hecho, los tres Principios de la Termodinámica se suelen enunciar como principios de impotencia.

¹⁵⁴ En el marco de la Teoría de la relatividad, para que este viaje sea posible se requiere curvar el propio espacio-tiempo inclinando el cono de luz del objeto en movimiento. La línea del tiempo debe curvarse de manera tal que toque el pasado y puede formar una curva cerrada en el espaciotiempo. Gödel, K. “An Example of a New Type of Cosmological Solutions of Einstein’s Fields Equations of Gravitation” *Review of Modern Physics* Vol. 21, July 1949, pp. 447 – 450.

¹⁵⁵ **Fowler, R. H., Guggenheim, E. A., (1939):** *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.

Sin embargo, desde fines del siglo XX se obtienen temperaturas absolutas negativas mediante la técnica conocida como *desimantación adiabática nuclear*¹⁵⁶.

3) “Aprovechable”. En esta acepción, “posible” es “disponible para el ser humano”. Esta acepción, que podría llamarse “*antrópica*”, hace a la noción de “posible” dependiente de la condición humana. Así, por ejemplo, Lord Kelvin, al analizar la imposibilidad de un *perpetuum mobile* de segunda especie, consideraba la pérdida de potencia motriz “disponible para el hombre”.

Hagamos ahora una breve referencia a la “flecha del tiempo”. Esta expresión fue relacionada con el Segundo Principio por Arthur Stanlwy Eddington al afirmar: *Nothing in the statistic of an assemblage can distinguish a direction of time when entropy fails to distinguish one*¹⁵⁷. Precisamente, Eddington fue quien acuñó la expresión “flecha del tiempo”

Es común la idea de que existe un “flujo del tiempo”, es decir, la sensación de que el tiempo está en movimiento¹⁵⁸, que el presente cambia continuamente hacia el futuro alejándose del pasado. Esta concepción, conocida desde la antigüedad, adquirió con Newton el carácter de entidad absoluta. En su *Scholium Generale* afirmó: *El tiempo absoluto verdadero y matemático en sí y por su misma naturaleza fluye regularmente sin relación alguna a nada externo, y se lo llama con otro nombre, duración ... Pues los tiempos y los espacios son, por decirlo así, lugares tanto de ellos mismos como de todas las otras cosas. Todas las cosas están colocadas en el tiempo en cuanto al orden de sucesión, y en el espacio en cuanto al orden de ubicación*¹⁵⁹.

Para vincular el aumento de entropía con la llamada “flecha del tiempo”, algunos especialistas recurren a las escalas A y B de John McTaggart Ellis McTaggart¹⁶⁰. En 1908, este filósofo de Cambridge, presentó un trabajo en el que afirmó que hay dos maneras en las cuales los eventos pueden encontrarse ordenados temporalmente:

“*Con el fin de una exposición breve, designaré con el nombre de serie A a la serie de posiciones que va desde el pasado lejano, pasando por el pasado cercano hacia el presente y, luego, desde el presente, pasando por el futuro cercano, hasta el futuro lejano, o a la inversa La serie de posiciones que va de lo anterior a lo posterior, o a la inversa, la llamaré: serie B.*”

¹⁵⁶ Esto no contradice el Tercer Principio, ya que su enunciado se refiere a alcanzar el cero absoluto y que ese estado sea estable, mientras que por desimantación adiabática nuclear todos los estados a temperatura absoluta negativa son inestables.

¹⁵⁷ Nada en la [distribución] estadística de un conjunto puede distinguir una dirección de tiempo, cuando la entropía no puede distinguir uno. **Eddington, A. S., (1929):** *The Nature of the Physical World*, Cambridge University Press, Cambridge, p.79.

¹⁵⁸ Esa sensación es ilusoria y ese carácter se advierte al tratar de responder la pregunta ¿Con que velocidad fluye el tiempo? A un segundo por segundo, o a una hora por hora. El tiempo no fluye. Tenemos la sensación de “movimiento” por la ocurrencia de eventos asincrónicos. Para una discusión más detallada ver **Katz, M.,** “El concepto del tiempo en ciencia y filosofía”. en *Departamento de Química del I.S.P. “J.V.González” Edición del Centenario. (2004)* Bs. Aires.

¹⁵⁹ **Newton, I., (1972):** *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*, Koyre, A – Cohen, I. B. editores, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 6, 18 – 20; 8, 13 – 15.

¹⁶⁰ **McTaggart, J. M. E.,** “*Time*,” en Gale, Richard M., (1968): *The Philosophy of Time*, Routledge & Kegan Paul, London, pág. 86 – 97.

La diferencia entre la serie A y la serie B se puede aclarar mejor apelando a dos diferentes clases de expresiones temporales. En las expresiones de la serie A, se encuentran palabras y frases tales como "hoy", "mañana", "hace cinco semanas" y, las más utilizadas por los filósofos al tratar este tema, "es pasado", "es presente", "es futuro". En las expresiones de la serie B, se pueden encontrar palabras y frases tales como "simultáneamente", "dos años antes que", y "diez minutos después de". En una serie A, cada momento o evento es caracterizado como futuro, presente, o pasado, o puede ser caracterizado por otras expresiones de la serie A. Cada evento o momento cambia con respecto a estas características, y es lo que constituye el llamado *transcurso del tiempo*. En una serie B, los momentos y eventos se ubican en *relaciones* de anterioridad, posterioridad y simultaneidad, esto es, un evento E_i es anterior a otro E_j y E_j es posterior a E_i . De esta manera la escala B en un continuum unidimensional en el cual todos los eventos están ordenados mediante una flecha.

Un enunciado que contenga una expresión de la serie A, puede ser verdadero en un momento y falso en otro. "Está amaneciendo", — enunciado equivalente en la serie A a "el amanecer es presente" puede ser verdadero en un intervalo de tiempo y falso en otro. En ese aspecto, podría afirmarse que el enunciado está "temporalizado", es decir depende del tiempo en el cual se enuncia.

En cambio "La bomba atómica sobre Hiroshima se lanzó después de la rendición de Alemania"¹⁶¹ es un enunciado verdadero en cualquier instante (por supuesto, formulado después del 6 de agosto de 1945) y lo podríamos llamar "no temporalizado".

El razonamiento de McTaggard fue el siguiente:

El tiempo, esencialmente, involucra un cambio. Ese cambio no puede caracterizarse adecuadamente sin usar expresiones de la serie A. El hecho de que dos momentos se encuentren relacionados mediante la serie B, no da cuenta acabadamente de cuándo ocurrió el cambio. Desde el punto de vista de la evolución temporal decir que los gliptodontes se extinguieron antes que los mamuts no da cuenta acabadamente de ese cambio. Pero las expresiones de la serie A pueden dar lugar a contradicciones ya que eventos considerados verdaderos pueden llegar a ser falsos, como la naturaleza corpuscular de la luz y otros considerados falsos, como la variación de la masa con la velocidad, pueden ser considerados verdaderos. De modo que, las expresiones de la serie A, no pueden dar una explicación cierta de la realidad. Por lo tanto, *el tiempo es irreal*.

Se podrá cuestionar o adherir a la interpretación de McTaggart, pero lo que no se puede es usar el argumento de McTaggard, como han hecho muchos filósofos de la ciencia, cuya conclusión es que el tiempo es irreal, para vincular ciertas propiedades termodinámicas que cambian en algunos eventos con la flecha de un tiempo irreal.

Siguiendo a Eddington hubo muchos autores que han afirmado que el Segundo Principio provee una fundamentación física a la idea del flujo del tiempo. Entre ellos, podemos mencionar a Hans Reichenbach quien adhirió a esa idea en su obra "*The direction of time*. Allí escribió: *The direction of physical processes, and with it the direction of time, is thus explained as a statistical trend: the act*

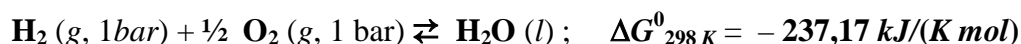
¹⁶¹ En la Segunda Guerra Mundial, la rendición formal de Alemania fue el 7 de mayo de 1945 y la bomba atómica cayó sobre Hiroshima el 6 de agosto de ese año.

*of becoming is the transition from improbable to probable configurations of molecules.*¹⁶² Más adelante, extrapoló estas conclusiones al Universo, afirmando que en la dirección que llamamos “al futuro” la entropía del Universo va a ser mayor¹⁶³, sin haberse percatado que al no tener límites perfectamente definidos ni masa constante¹⁶⁴, el Universo no es un sistema termodinámico. Ilya Prigogine, asoció el aumento de entropía en los procesos irreversibles con la flecha del tiempo, aunque no como tendencia al desorden, cuando escribió: *We have now learned that it is precisely through irreversible processes associated with the arrow of time that nature achieves its most delicate and complex structures*¹⁶⁵.

Adolf Grünbaum¹⁶⁶ hizo una distinción entre lo que él llamó la “anisotropía del tiempo físico” y el flujo unidireccional del tiempo. Para Grünbaum el flujo unidireccional del tiempo, a diferencia de la anisotropía del tiempo, no tiene nada que ver con la Física, sino que existe en la conciencia humana. Sostuvo que la existencia de procesos que se consideran irreversibles se debe al establecimiento de condiciones limitantes y no al enunciado de leyes. En cierta forma, Grünbaum coincidió con Poincaré en que ciertos procesos se consideran irreversibles si transcurrido un intervalo de tiempo apropiado, el sistema que lo experimenta no vuelve espontáneamente al estado inicial, pero eso no impide que al cabo de un intervalo lo suficientemente extenso se pueda producir la reversión. Con lo que la irreversibilidad viene decretada por nuestra paciencia en la espera de una reversión.

Hay teorías y leyes que admiten la posibilidad de una reversión de los procesos. Un péndulo oscilando en el vacío y sin ningún rozamiento cumple con la ley de Hooke independientemente de cual sea el sentido de su movimiento. Esta ley y todas aquellas que en sus enunciados permiten la reversión de los procesos sobre las que tratan, se suelen llamar “simétricas temporales”, independientemente si su ocurrencia es factible o no. En cambio, a aquellas teorías o leyes que, por sus enunciados, no admiten la reversión de los procesos, se las considera “asimétricas temporales”.

Si bien en el siglo XX comenzó a utilizarse la variable tiempo para el estudio de los procesos termodinámicos, y uno de los impulsores más conocidos de esta idea fue Ilya Prigogine, debemos hacer notar que en la Termodinámica Clásica *no existe* una variable de estado “tiempo”, por lo que esta disciplina carece de ecuaciones de movimiento. Es por eso que la Termodinámica puede predecir con excelente precisión que la reacción



¹⁶² “La dirección de los procesos físicos, y con ella la dirección del tiempo, se explica así como una tendencia estadística: el acto de convertirse es el tránsito de configuraciones improbables a probables de moléculas”, **Reichenbach, H., (1956) *The Direction of Time***. University of California Press, Berkeley, p. 55.

¹⁶³ *Idem*, p. 131.

¹⁶⁴ La entropía es una variable extensiva, es decir, su valor para un estado dado, depende de su masa.

¹⁶⁵ **Prigogine, I., (1997): *The end of Certainty, Time Chaos and the New Laws of Nature***, The Free Press, New York, p. 26.

¹⁶⁶ En el trabajo presentado en el International Congress of The Nature of Time, llevado a cabo en la Cornell University, Ithaca, New York, los días 30, 31, de mayo y el 1° de junio de 1963.

ocurrirá espontáneamente en esas condiciones y que la variación de energía libre asociada a la formación de un mol de agua será $\Delta G_{298\text{ K}}^0 = -237,17\text{ kJ/(K mol)}$. Pero si a alguien se le ocurriese reproducir esa reacción en el laboratorio y en esas condiciones, perdería la juventud esperando ver la formación de una gota de agua. Y no es que haya fallado la teoría termodinámica sino que la Termodinámica puede producir la ocurrencia o no de un determinado proceso y, en el caso de ser posible, cuál sería el intercambio energético con el medio exterior según las condiciones en que el proceso se lleve a cabo. Pero no puede dar ningún indicio acerca de la velocidad de la transformación, simplemente, por que el tiempo no es una variable termodinámica.

Obviamente, la Termodinámica se ocupa de procesos que ocurren en el transcurso del tiempo, y el Segundo Principio sólo permite una subclase de procesos posibles lo que, evidentemente, la hace asimétrica temporal.

La imposibilidad de la reversión de un proceso termodinámico se expresa mediante el término “irreversibilidad” pero, hay distintos criterios para juzgar a un proceso como irreversible. Todos los autores usan el adjetivo *irreversible* si el sistema que sufre una transformación está imposibilitado de volver al estado inicial, pero algunos lo emplean si el sistema no puede alcanzar el estado inicial pasando por los mismos estados intermedios o, que entre los estados que atraviesa y los correspondientes a la transformación directa las diferencias entre las respectivas variables de estado sean infinitesimales. Otros autores juzgan a una transformación como irreversible si aún alcanzando el estado inicial de la transformación directa no se pueden restituir completamente las condiciones exteriores.

En muchos tratados de Termodinámica la irreversibilidad de los procesos se suele identificar con la asimetría temporal de las teorías, dando la impresión de que irreversibilidad y asimetría temporal son equivalentes. Esto deriva del hecho que en ciertas teorías temporalmente asimétricas hay ciertas transformaciones (no necesariamente todas) permitidas, pero cuyas transformaciones inversas¹⁶⁷ están excluidas por esa teoría. En otras palabras, un proceso, resultante de una serie de transformaciones, es irreversible si la teoría es asimétrica temporal para ese proceso. O, recíprocamente, una teoría asimétrica temporal admite la existencia de procesos irreversibles.

Dado que algunos tratadistas asimilan el concepto de irreversibilidad meramente con la irrecuperabilidad del estado inicial, de modo que una transformación la consideran reversible si se puede recuperar el estado inicial mediante alguna transformación *recíproca* y otros tratadistas asimilan el concepto de irreversibilidad con el de asimetría temporal, por lo que el carácter reversible de una transformación estará dado por la posibilidad de que admita una transformación *inversa* (como hemos puntualizado en la Sección 1 – 1), conviene mantener una distinción semántica entre irreversibilidad e irrecuperabilidad

Los partidarios de la recuperabilidad suelen exigir una *recuperación completa*, es decir, en esta concepción, una transformación la consideran reversible si tanto el sistema como el entorno vuelven a sus estados iniciales. Este es el criterio que empleó Planck. El criterio de reversibilidad sustentado

¹⁶⁷ En el sentido dado en la sección 1 – 1 a la transformación inversa.

por Planck difiere del que usamos en el presente trabajo. Para él, una recuperación completa del estado inicial involucra no sólo al sistema en sí mismo, sino también a su ambiente, en particular a todos los sistemas auxiliares con los cuales interactúa. Esta manera de considerar a la reversibilidad como posibilidad de que tanto el sistema como su entorno regresen a sus estados originales, plantea el problema de definir al entorno como un “*sistema termodinámico*”, esto es una porción del Universo con límites perfectamente definidos. Esto no es lo usual en Termodinámica. Para describir los procesos termodinámicos, se hace referencia al entorno como las adyacencias de un sistema material donde se efectúan intercambios energéticos, pero no se especifican sus límites¹⁶⁸. De modo que para la concepción de reversibilidad como capacidad de recuperar el estado inicial tanto del sistema como del ambiente, se requiere asignarle límites precisos a este último y considerarlo como un sistema auxiliar del sistema termodinámico en estudio. Sólo en estos casos es posible asignar un “estado” al entorno y establecer, para el concepto de reversibilidad como recuperación completa, el siguiente criterio formal:

Sea P un proceso que produce una modificación que lleva al entorno de un estado inicial ξ_i a otro final ξ_f que va acompañada por un cambio en las variables de estado de ese sistema de ω_i a ω_f

$$[\xi_i(\omega_i)] \xrightarrow{P} [\xi_f(\omega_f)] \quad (1)$$

El proceso P es reversible si es posible otro proceso P^* que produzca la modificación

$$[\xi_f(\omega_f)] \xrightarrow{P^*} [\xi_i(\omega_i)] \quad (2)$$

Esta representación es válida en tanto se considere reversible a una transformación si admite una transformación recíproca, aunque no admita una inversa.

Vinculadas con la diferencia entre el concepto de irreversibilidad como recuperabilidad, sustentado por Planck, y la asimetría temporal, se encuentran las diversas acepciones de “posible” comentadas más arriba. Planck insistía en que el proceso de recuperación P^* debe estar disponible en nuestro mundo real, no meramente en algún modelo de la teoría. Como corolario de alguna teoría física podría ser posible el retorno al pasado pero, en la concepción de Planck — y en el mío propio — no sería un consuelo que las teorías acerca de los agujeros de gusano lo permitan, si sabemos que la instrumentación de tales dispositivos no están disponibles en nuestro mundo real.

En la Sección 1 – 1, hemos adoptado la definición de transformación reversible como la de aquella que admite una transformación inversa y esa es la definición más usada. Una transformación *inversa* es aquella que pasaría por los mismos estados que la transformación directa pero en sentido inverso. De este modo, producida una transformación reversible y su inversa no quedaría en el sistema, ni en el entorno, ninguna señal de que ambas hayan ocurrido. No se necesita un análisis

¹⁶⁸ Si se especifican los límites del entorno bien podría ocurrir que este nuevo sistema intercambie energía o materia con su medio exterior, por lo que habría que fijar los límites de ese nuevo medio exterior para convertirlo en un sistema, que, a su vez, tendría un nuevo entorno...

muy profundo para aceptar que, en este sentido, una transformación reversible es un caso límite. Para que un sistema evolucione (reversiblemente o no) se requiere que haya alguna diferencia entre sus variables de estado y las respectivas *condiciones exteriores*. Por ejemplo, para que un gas se expanda contra la presión exterior, su presión debe ser mayor. En el mismo estado de su transformación inversa, para que el gas se comprima su presión debe ser menor que la exterior. Obviamente, es imposible que el sistema atraviese todos los *mismos* estados en sentido inverso. Es por ello que el concepto de reversibilidad se aplica para aquellos casos en que durante una transformación la diferencia entre los valores de las condiciones exteriores y los respectivos valores de las variables del sistema sean *cantidades infinitesimales*¹⁶⁹. Entonces, para producir una transformación reversible ella debe efectuarse tan delicada y lentamente que en todo momento los valores de las variables de estado difieran de las que tendría si el estado fuese de equilibrio en cantidades infinitesimales. Este fue el criterio original de Clausius y es el que más aceptación concita en la literatura termodinámica¹⁷⁰. Debido a la extremada lentitud con que tendrían que efectuarse los procesos reversibles se los suele indicar (en la acepción que acabamos de mencionar) con el término “*cuasiestáticos*”. En este sentido, los procesos reversibles son cuasiestáticos, aunque más adelante veremos que no todo proceso cuasiestático es reversible.

Cuando se habla de un proceso cuasiestático, no se hace una referencia directa a la dirección del tiempo ya que todo proceso cuasiestático es neutral respecto de la reversión temporal. Obviamente, la reversión temporal de un proceso cuasiestático es (por su propia definición) un proceso cuasiestático. Recíprocamente la reversión temporal de un proceso no cuasiestático tampoco es un proceso cuasiestático.

Dado que la característica esencial de los procesos cuasiestáticos es que en todos sus estados intermedios sus coordenadas termodinámicas difieren en cantidades infinitesimales de los valores que tendrían en los respectivos estados de equilibrio, un proceso es considerado “irreversible” si y sólo si sus estados intermedios involucran desviaciones finitas no despreciables de los respectivos estados de equilibrio. Ejemplos típicos de procesos irreversibles son la expansión brusca de una masa gaseosa, la combustión de materiales con llama viva, la síntesis del agua mediante una chispa eléctrica, etc. La Termodinámica Clásica es inadecuada para dar una descripción detallada de tales procesos (o de sus inversas temporales).

¹⁶⁹ Esto tiene plena justificación matemática. Si para una expansión virtual dV contra una presión exterior p_e , el trabajo de expansión es $p_e dV$ y la presión del sistema p es un infinitésimo dp mayor que la presión exterior, $p = p_e + dp$, el trabajo de expansión podría expresarse $(p - dp)dV = pdV - dpdV$. Pero siendo $dpdV$ un infinitésimo de segundo orden es despreciable frente a pdV . Algo enteramente similar ocurriría al calcular el trabajo de compresión expresado mediante $(p + dp)dV$. De modo que tanto como la transformación ocurra en un sentido o en otro, el trabajo en ese cambio infinitesimal podría calcularse mediante pdV .

¹⁷⁰ Ver, por ejemplo, **Hollinger, H. y Zenzen, M., (1985):** *The Nature of Irreversibility*, D. Reidel, Dordrecht. **Denbigh, K., (1989):** *The many faces of irreversibility*, *British Journal for Philosophy of Science*, 40, 501 – 518.

§ 3 – 2. La semilla del Segundo Principio: Carnot

En la sección 2 – 3 del Capítulo II, hemos mencionado que el trabajo de Carnot fue escrito sobre la base de que el calor es una sustancia indestructible, el “calórico”. No obstante, el teorema principal de Carnot estaba de acuerdo con la experiencia y tanto Clausius como Kelvin lo utilizaron como fundamento para establecer los principios de la Termodinámica. Pero su importancia para el desarrollo de esta ciencia, radica también en que es el primer trabajo que establece la distinción entre procesos reversibles e irreversibles para el intercambio de calor y trabajo. Carnot se ocupaba de máquinas térmicas y estaba interesado en la eficiencia de tales máquinas, es decir, la relación entre el trabajo total producido durante el ciclo y la cantidad de calor transportado desde la caldera al refrigerador. En una formulación moderna el resultado que obtuvo puede ser enunciado de la siguiente manera¹⁷¹

Teorema de Carnot:

Todas las máquinas térmicas que operen mediante ciclos reversibles entre dos temperaturas extremas θ_1 y θ_2 tienen el mismo rendimiento. El rendimiento de cualquier máquina térmica que opere mediante un ciclo irreversible no podrá superar al de cualquier máquina térmica que opere reversiblemente entre las mismas temperaturas extremas.

De esta manera, el rendimiento que se obtiene con una máquina térmica mediante ciclos reversibles entre dos temperaturas extremas θ_1 y θ_2 , vendrá dada por la expresión

$$\eta = C(\theta_1, \theta_2)$$

Tal como vimos en la Sección 2 – 3., Carnot obtuvo su teorema a partir de un principio que establece la imposibilidad de un *perpetuum mobile artificæ*. Es imposible construir un aparato que produzca una cantidad ilimitada de trabajo sin el consumo de calórico de otras fuentes¹⁷². Carnot argumentó en favor de este teorema por “reducción al absurdo”: Sean *A* y *B* dos máquinas térmicas que operan reversiblemente y que están conectadas al mismo manantial cuya temperatura es T_2 y al mismo refrigerante, cuya temperatura es T_1 . (Figura 3.2.) Sea $T_2 > T_1$.

Si, por ejemplo, la máquina *A* tuviera un rendimiento mayor que la máquina *B*, se podrían acoplar ambas máquinas de modo que en un cierto intervalo de tiempo la máquina *A* tome reversiblemente calor Q_2 del manantial, transforme parte de ese calor en trabajo W y el exceso Q_1 lo transfiera reversiblemente al refrigerante y que, en el mismo lapso, absorbiendo una porción W' del trabajo producido por la máquina *A*, la máquina *B* tome reversiblemente el calor $Q'_1 = Q_1$ del refrigerante y entregue reversiblemente calor $Q'_2 = Q_2$ al manantial.

¹⁷¹ Un análisis elaborado y una reconstrucción de su argumentación puede verse en **Truesdell, C. y Baharatha, S., (1977):** *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines, Rigorously Constructed upon the Foundation laid by S. Carnot and F. Reech, 1822 – 1854.* Springer-Verlag, New York.

¹⁷² El Principio de Carnot establece la imposibilidad de lo que hoy se llama “móvil perpetuo de primera clase”. Tanto von Helmholtz como Planck han afirmado que este principio comprende el Primer Principio de la Termodinámica (el principio de equivalencia entre calor y trabajo de Joule).

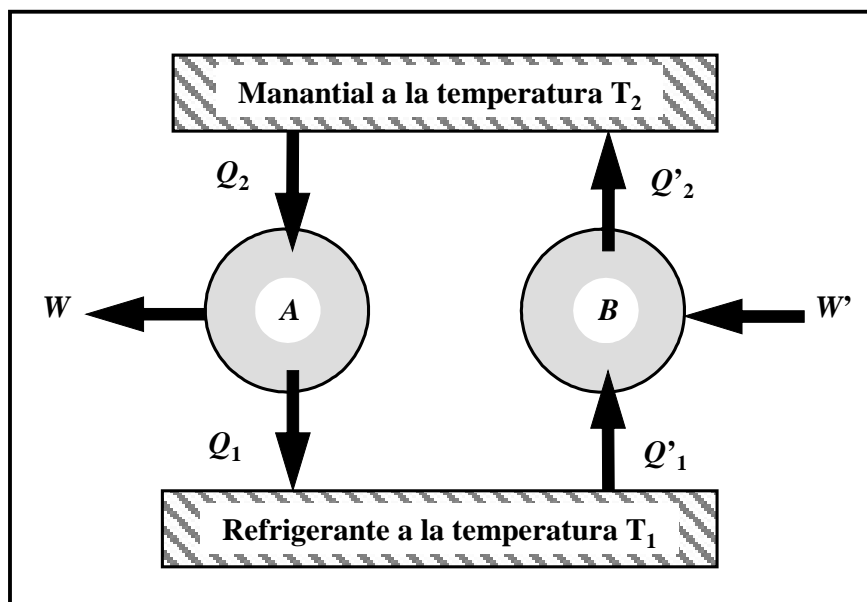


Figura 3.2. Una máquina térmica A (reversible) acoplada a otra B (irreversible) que intercambian calor con los mismos reservorios.

Supongamos, ahora, que acoplamos ambas máquinas de modo que en un cierto intervalo de tiempo la máquina A tome reversiblemente calor Q_2 del manantial, transforme parte de ese calor en trabajo W y el exceso Q_1 lo transfiera reversiblemente al refrigerante y que, en el mismo lapso, absorbiendo un trabajo menor W' la máquina B tome reversiblemente el calor $Q'_1 = Q_1$ del refrigerante y entregue reversiblemente calor $Q'_2 = Q_2$ al manantial; (Figura 3.2).

Así acopladas, las máquinas A y B efectúan transformaciones cíclicas. Al cabo de cualquier ciclo, no hay variación de la energía interna del sistema. El calor intercambiado con el manantial será $Q_2 - Q'_2 = 0$ y el calor intercambiado con el refrigerante $Q'_1 - Q_1 = 0$. Pero como la máquina A produce un trabajo W mayor que el que absorbe la máquina B, el trabajo neto al cabo de cada ciclo será $W - W' > 0$. De modo que sin consumo de calor la máquina combinada podría suministrar un trabajo equivalente a la diferencia entre los trabajos de las dos máquinas individuales y se habría construido, al menos en teoría, un *perpetuum mobile artificiae*.

Carnot no dio una definición rigurosa de transformación reversible, sino que el concepto de reversibilidad se infiere del texto:

« *Les opérations que nous venons de décrire eussent pu être faites dans un sens et dans un ordre inverse.* »¹⁷³

La aceptación de la imposibilidad de contruir un *perpetuum mobile artificiae* hace que la teoría de Carnot prohíba la existencia de dispositivos que produzcan trabajo sin consumir alguna clase de recursos.

¹⁷³ Las operaciones descritas anteriormente se podrían haber hecho en una dirección y en un orden inverso. “*Reflexions ...*”, página 19.

Si se descartase la indestructibilidad del calor y se expresase en términos modernos, el teorema de Carnot podría considerarse como una manera de expresar el Primer Principio de la Termodinámica. Pero al estar restringido a máquinas térmicas que operan reversiblemente, *carece de universalidad*.

§ 3 - 3. Los enunciados de Clausius y Kelvin

Tanto Rudolf Clausius como William Thomson (Lord Kelvin) contribuyeron al desarrollo de la Termodinámica mediante sus enunciados del Segundo Principio.

En su trabajo *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze die sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen* de 1850, Clausius, refiriéndose a una máquina combinada que opere cíclicamente y cuyo único efecto sería el transporte de calor de un reservorio frío a uno caliente, dice que esto sería absurdo debido a que:

*Durch Wiederholung dieser beiden abwechselnden Prozesse könnte man also, ohne irgend einem Kraftaufwand oder eine andere Veränderung, beliebig viel Wärme aus einem kalten Körper in einen warmen schaffen und dass widerspricht den sonstigen Verhalten der Wärme, indem sie überall das Bestreben zeigt, vorkommende Temperaturdifferenzen auszugleichen und also aus den wärmeren Körpern in die kälteren überzugehen.*¹⁷⁴

Muchos autores han considerado que ésta afirmación es el primer enunciado del Segundo Principio, formulado por Clausius. De su lectura resulta obvio que más que un enunciado formal, parece ser una acotación al pasar.

En la Sección II de sus “*Abhandlungen ...*” (edición de 1864) y bajo el título *Folgerungen aus dem Carnot’schen Grundsätze in Verbindung mit dem Vorigen*, Clausius se refiere al teorema de Carnot.

Carnot hat, wie schon oben erwähnt wurde, angenommen, dass der Erzeugung von Arbeit als Aequivalent ein blosser Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper entspreche, ohne dass die Quantität der Wärme dabei verringert werde.

Der letzte Theil dieser Annahme, nämlich dass die Quantität der Wärme unverringert bleibe, widerspricht unserem früheren Grundsätze, und muss daher, wenn wir diesen festhalten wollen, verworfen werden. Der erste Theil dagegen kann seinem Hauptinhalte nach fortbestehen. Denn wenn wir auch eines eigentlichen Aequivalentes für die erzeugte Arbeit nicht mehr bedürfen, nach-

¹⁷⁴ Por lo tanto, mediante la repetición de estos dos procesos alternativos se podría, sin realizar ningún esfuerzo u otro cambio, entregar cualquier cantidad de calor de un cuerpo frío a uno cálido, lo que contradice el comportamiento usual del calor en cualquier lugar, que muestra que se esfuerza en compensar las diferencias de temperaturas que ocurren y así pasar de los cuerpos más calientes a los más fríos. **Clausius R.E., (1850):** „Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze die sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen“ en **(1864) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie**, Braunschweig, Leipzig, pág. 50.

dem wir als solches einen wirklichen Verbrauch von Wärme angenommen haben, so bleibt es doch möglich, dass jener Uebergang gleichzeitig mit dem Verbräuche stattfindet, und ebenfalls zur Arbeit in einer bestimmten Relation stehe. Es kommt also darauf an, zu untersuchen, ob diese Annahme ausser der Möglichkeit auch eine hinlängliche Wahrscheinlichkeit für sich habe.

*Ein Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper findet allerdings in solchen Fällen statt, wo Arbeit durch Wärme erzeugt, und zugleich die Bedingung erfüllt wird, dass der wirksame Stoff sich am Schlüsse wieder in demselben Zustande befinde, wie zu Anfang.*¹⁷⁵

Un poco más adelante, refiriéndose al teorema de Carnot concluye:

*Demnach scheint es theoretisch gerechtfertigt zu sein, den ersten un eigentlich wesentlichen Theil der Carnot'schen Annahme beizubehalten, und als zweiten Grundsatz neben dem früher aufgestellten anzuwenden; und die Richtigkeit dieses Verfahrens wird, wie wir gleich sehen werden, auch durch den Erfolg schon mehrfach bestätigt.*¹⁷⁶

Si bien el argumento de Clausius para establecer este teorema sólo trata con procesos cíclicos, su enunciado sobre el comportamiento natural del flujo de calor no menciona explícitamente esta restricción (y tampoco lo hace su versión sobre el teorema de Carnot). Esta es una primera indicación de que el segundo Principio puede desarrollarse en forma algo más general.

Jos Uffink¹⁷⁷ condensa así el postulado de Clausius con el de Carnot:

PROP. II (Carnot and Clausius) *If an engine be such that, when it is worked backwards, the physical and mechanical agencies in every part of its motions are all reversed, it produces as much mechanical effect as can be produced by any thermodynamic engine, with the same temperatures of source and refrigerator, from a given quantity of heat.*

¹⁷⁵ Como se mencionó anteriormente, Carnot supuso al trabajo generado como equivalente a una mera transición de calor de un cuerpo caliente a un cuerpo frío, sin que disminuya la cantidad de calor (total).

La última parte de este supuesto, a saber, que la cantidad de calor no disminuye, contradice a de nuestros enunciados anteriores, y debe descartarse si queremos mantenerlos. No obstante, sus ideas principales de la primera parte, pueden mantenerse. Porque si ya no necesitamos ese equivalente real para el trabajo generado, después de haber aceptado un consumo real de calor, sigue siendo posible que la transición tenga lugar simultáneamente con el consumo y que éste también tenga una cierta relación con el trabajo. Por lo tanto, es importante investigar si fuera posible que esta hipótesis tenga también una probabilidad suficiente por sí misma.

En estos casos, se lleva a cabo una transición de calor de un cuerpo caliente a un cuerpo frío que produce trabajo por el calor, y al mismo tiempo se cumple la condición de que la sustancia activa se encuentra al finalizar en las mismas condiciones que al principio. En (1864), *Abhandlungen über die Mechanische Wärmetheorie*, Erste Abtheilung, Braunschweig, Leipzig, pág 48.

¹⁷⁶ En consecuencia, parece justificarse teóricamente mantener como Segundo Principio la primera parte, realmente esencial, del enunciado de Carnot, además de lo anteriormente establecido y aplicado; y la exactitud de este método, como veremos en breve, ha sido confirmada en varias ocasiones por el éxito. *Ibid.* pág. 51.

¹⁷⁷ Uffink, J., (2001): "Bluff your way in the second law of Thermodynamics", *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 32 305 – 394.

En 1851, Lord Kelvin también aceptó la validez del Primer Principio y similarmente buscó colocar el teorema de Carnot sobre esta nueva base. En su artículo *On the Dynamical Theory of Heat* él parafraseó el argumento de Clausius y elevó su comentario incidental a un axioma:

*“It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from one body to another at a higher temperature.”*¹⁷⁸

También formuló una variante mediante la cual se puede obtener también el teorema de Carnot:

*“It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.”*¹⁷⁹

Esta es una clara formulación de la primera parte del teorema de Carnot, es decir, la parte atinente a los ciclos reversibles¹⁸⁰. De hecho, Kelvin introdujo este término aquí, refiriéndose a la condición mencionada anteriormente como la “condición de completa reversibilidad”.

En 1854, al aplicar la proposición anterior a un ciclo de Carnot reversible y expresando las temperaturas de las fuentes en su escala absoluta, encontró la clásica ecuación del rendimiento:

$$\eta(\theta) = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

De este modo, para Kelvin también la “segunda proposición fundamental” de la teoría era aún el teorema de Carnot, y, según Uffink¹⁸¹ la síntesis del Segundo Principio es el corolario (3) para los ciclos de Carnot.

Hoy en día, la forma de presentar los enunciados ha cambiado. Así leemos en el clásico libro de Zemansky

ENUNCIADO DE KELVIN (- PLANCK):

¹⁷⁸ Es imposible para una máquina de acción automática, no ayudada por un agente externo, transportar calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura **Thomson, W., (1851):** *On the dynamical theory of heat. parts i-iii*, en **Thomson, W., (1882):** *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 1, Pág. 181.

¹⁷⁹ Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener un efecto mecánico de cualquier porción de materia enfriándola por debajo de la temperatura del objeto más frío del entorno. *Ibid.* Pág. 179.

¹⁸⁰ Si bien Kelvin no mencionó explícitamente la restricción a procesos cíclicos, esta restricción fue intencional. Al comienzo del artículo el escribió: “En lo que sigue, cada vez que se menciona sin calificación el trabajo realizado o el efecto mecánico producido por una máquina termodinámica, significa que el efecto mecánico producido, es tanto por una máquina invariante como en un ciclo completo o en un número cualquiera de ciclos completos de una máquina periódica” *Ibid* pág. 177.

¹⁸¹ **Uffink, J., (1996):** “The Constraint Rule of the Maximum Entropy Principle”, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 27(1), Págs. 44 – 79.

*It is impossible to construct an engine that, operating in a cycle, will produce no effect other than the extraction of heat from a reservoir and the performance of an equivalent amount of work*¹⁸²

ENUNCIADO DE CLAUSIUS:

*It is impossible to construct a refrigerator that, operating in a cycle, will produce no effect other than the transfer of heat from a lower-temperature reservoir to a high-temperature reservoir.*¹⁸³

La diferencia más notoria con la formulación original es, que desaparece la expresión “*inanimate material agency*” de modo que no se excluye la producción de trabajo por los seres vivos. Otro punto importante es que los enunciados se ocupan sólo de procesos cíclicos con lo cual se evitan los fastidiosos contraejemplos — como podría ser una expansión reversible e isotérmica de un gas ideal en la cual el calor se transforma íntegramente el trabajo — que invalidarían la generalización.

Una definición precisa de “*único resultado*” ha quedado siempre como una tarea difícil, como veremos en secciones siguientes. Otra cuestión es la de establecer qué es un de reservorio de calor. Su definición no es trivial. La acepción más común es la de un dispositivo que puede tomar o ceder cantidades finitas de calor sin modificar su temperatura ni su volumen. Ese dispositivo tendrá dimensiones finitas, de modo que si encerramos su volumen mediante una superficie geométrica ideal tendremos un sistema termodinámico cerrado muy particular: permanece siempre en equilibrio a pesar de intercambiar calor con los sistemas que interactúa. ¿Cómo puede estar al mismo tiempo en equilibrio y sufriendo una modificación? Además, debe tener una capacidad calorífica infinita. Puede absorber calor sin efectuar trabajo ni incrementar otra forma de energía, o sea, que viola el Primer Principio.

Según Uffink¹⁸⁴, en la concepción moderna de los enunciados de Clausius existe una asimetría temporal explícita: ambas formulaciones prohíben la ocurrencia de ciertos procesos cíclicos en los cuales la inversión del tiempo está permitida. Es mucho más difícil conectarlas con la idea de irreversibilidad. Ambas versiones se refieren exclusivamente a procesos cíclicos en los cuales hay una recuperación en el sistema. La única opción para encontrar los cambios que hacen a la irreversibilidad debe estar en el entorno. Pero, tanto en el trabajo de Kelvin como en el de Clausius, no está claro como se puede describir el ambiente en términos termodinámicos. Luego estos enunciados, al no explicitar la irreversibilidad en los procesos cíclicos, no permiten establecer una conexión inmediata con la flecha del tiempo.

¹⁸² Es imposible construir una máquina que operando en un ciclo, no produzca otro efecto que la extracción de calor de un reservorio y la producción de una cantidad equivalente de trabajo. **Zemansky, M. W. – Dittman, R. H., (1997):** *Heat and Thermodynamics.*, 7th. Edition, McGraw – Hill, New York, Pág. 153.

¹⁸³ Es imposible construir un refrigerador que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto que la transferencia de calor de un reservorio a baja temperatura a un reservorio de alta temperatura. *Ibid.* Pág. 155.

¹⁸⁴ **Uffink, J., (2001):** “Bluff your way in the second law of Thermodynamics”, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, **32**. Pág. 329.

Ya en 1854, Kelvin había afirmado la equivalencia de ambas formulaciones. De hecho, en cualquier texto de Termodinámica puede encontrarse un argumento que la violación de uno de los principios lleva, inevitablemente, a la violación del otro. Sin embargo, en 1925, Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa¹⁸⁵, puso en evidencia que ambas formulaciones sólo se tornan equivalentes si a la Termodinámica se le añade un axioma adicional: “todas las temperaturas tienen el mismo signo”. Cuando analizamos sistemas que tengan temperaturas absolutas negativas – y no hay ninguna derivación de los principios de la Termodinámica que lo prohíba — se pueden hacer distinciones entre esas dos formulaciones. Su observación se volvió menos teórica cuando Norman F. Ramsey¹⁸⁶ (1956) dio ejemplos concretos de sistemas físicos con temperaturas absolutas negativas¹⁸⁷ y demostró que un sistema con temperatura absoluta negativa tendría mayor energía que el mismo sistema a la misma temperatura pero positiva. En los últimos años, con la concreción experimental de tales temperaturas, las afirmaciones de Ramsey pudieron confirmarse. Es fácilmente demostrable que si se tienen dos fuentes que difieran únicamente en que la temperatura de una fuente sea positiva y la de la otra negativa y se permite un intercambio de calor entre ellas, la fuente que está a la temperatura negativa al tener mayor energía le transferirá parte de esa energía a la que está a la temperatura positiva¹⁸⁸. De esta manera el enunciado de Clausius, que recurre a la distinción entre temperaturas altas y bajas, deja de tener validez cuando las temperaturas tienen distinto signo. En cambio, la formulación moderna del principio de Kelvin sólo hace referencia a la absorción de calor de un reservorio, sin importar el signo de su temperatura, lo que lo hace invariante ante la posibilidad de que las temperaturas de los reservorios “fríos” y “calientes” tengan signos diferentes.

Tanto el enunciado de Clausius de 1850 como el de Kelvin de 1851 se refieren a la imposibilidad de construir una máquina combinada que operando cíclicamente tenga como único efecto el transporte de calor de un reservorio frío a uno caliente. En estos enunciados no hay ninguna pretensión de establecer un principio válido para *cualquier* transformación termodinámica.

§ 3 – 4. Kelvin y la disipación de la energía

Desde los enunciados originales de 1850 y 1851 de Clausius y Kelvin la formulación del Segundo Principio fue variando en la concepción de sus autores. Una serie de razonamientos, más metafísicos que científicos transformaron estas expresiones de “principios de impotencia” en lo que podríamos llamar “principios de catástrofe”. En 1852, Kelvin propuso la idea de que hay una dirección unilateral en los procesos naturales y los procesos físicos realizados por el hombre. Sostuvo

¹⁸⁵ Ehrenfest-Afanassjewa, T., (1925): „Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik“, *Zeitschrift für Physik*, **33**, 933 – 945; **34**, 638.

¹⁸⁶ Ramsey, N. F., (1956): “Thermodynamics and statistical mechanics at negative absolute temperatures”. *Physical Review*, 103, 20.

¹⁸⁷ Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa sostuvo que cuando permitimos sistemas tanto con temperaturas absolutas positivas como negativas, se viola el principio de Clausius pero no el de Kelvin. La opinión de Ramsey (*op. cit.*) es la opuesta.

¹⁸⁸ Ver, por ejemplo, Hecht, C. E., (1990): *Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory*. Dover Publications Inc, New York, pág. 104 – 107.

que una consecuencia del Segundo Principio es “la tendencia universal en la naturaleza hacia la disipación de la energía mecánica”. Al respecto expuso:

1. *Cuando se crea calor mediante un proceso reversible (de modo que la energía mecánica así gastada puede ser restaurada a su condición primitiva) hay también una transferencia de un cuerpo frío a un cuerpo caliente de una cantidad de calor que acompaña a la cantidad creada en una proporción definida y que depende de las temperaturas de los dos cuerpos.*
2. *Cuando el calor es creado por un proceso irreversible (tal como la fricción) hay una disipación de la energía mecánica, y es imposible una restauración plena a su condición primitiva.*
3. *Cuando se difunde calor por conducción hay disipación de energía mecánica y es imposible una restauración perfecta.*
4. *Cuando se absorbe energía radiante o luz, que no sea por la vegetación, o acción química, hay una disipación de energía mecánica y es imposible una restauración perfecta.*¹⁸⁹

A partir de esto consideró la cuestión de cuánta energía se disipa por fricción cuando se comprime vapor en una cañería estrecha, y estimó que aún en las mejores máquinas de vapor no menos de las $\frac{3}{4}$ partes de la potencia motriz disponible es desperdiciada. Dedujo de esto y de otros “hechos conocidos con referencia a la mecánica de cuerpos animales y vegetales” (no especificados), las conclusiones:

“Es imposible en materia inanimada y, probablemente, nunca efectuada por la materia organizada — ya sea dotada de vida vegetal o sujeta a los deseos de una criatura animada — toda restitución de la energía mecánica que exceda la [energía] equivalente disipada.

En algún período finito del tiempo pasado la Tierra debe haber sido — y dentro de algún tiempo finito por venir la Tierra volverá a ser — inadecuada para la habitación del hombre — tal como está constituida en el presente — a menos que hayan habido, o que se efectúen en el futuro, procesos que son imposibles bajo las leyes a las cuales están sujetas las operaciones que ocurren al presente en el mundo material.”

Aquí, Kelvin presentó en forma bastante enigmática su visión acerca de la posible evolución del Universo. En virtud de la disipación de la energía mecánica que acompaña a todos los procesos espontáneos (irreversibles) el Universo está siendo dirigido a lo que luego sería conocido como la “muerte térmica”.¹⁹⁰

¹⁸⁹ Thomson, W., (Lord Kelvin), (1852): “On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy”, *Phil. Mag.* ser iv vol x, pág. 304 – 309.

¹⁹⁰ La idea aquí es que probablemente las diferencias de temperaturas sobre la Tierra fueron demasiado grandes en

Las conclusiones de larguísimo alcance acerca del destino de la humanidad, formuladas inmediatamente luego de sus consideraciones acerca de la cañería de vapor tienen un carácter más metafísico que físico. Más aún, su afirmación de que la tendencia universal hacia la disipación sería una “consecuencia necesaria” de su axioma no está apoyada en argumento de ninguna clase¹⁹¹. En lugar de eso, Kelvin simplemente reinterpreta el teorema de Carnot como “La proposición de Carnot según la cual hay un desperdicio absoluto de energía mecánica disponible para el hombre cuando se permite que el calor pase de un cuerpo a otro que está a menor temperatura, de ninguna manera cumple su criterio de una *máquina termodinámica perfecta*”.

Más allá de la poca fundamentación de este *principio de catástrofe*, el mismo sería aplicable sólo a procesos en los que se intercambia calor, pero no dice nada acerca de un porcentaje importante de las transformaciones termodinámicas: los procesos adiabáticos. Por ello, consideramos que no es de aplicación universal.

§ 3 – 5. La formulación matemática del Segundo Principio

En 1854, Kelvin publicó otra parte de su *Dynamical Theory of Heat*. En ella adopta la escala absoluta de temperaturas establecida en función de un ciclo de Carnot reversible y, a partir del resultado (3) obtiene

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (4)$$

donde Q_1 y Q_2 son las cantidades de calor intercambiado con los reservorios y siendo al cabo del ciclo $W = Q_1 - Q_2$.

Adoptando la convención de tomar el signo positivo para el calor que ingresa al sistema y signo negativo para el calor que el sistema emite, esto se torna

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5)$$

Entonces Kelvin extendió la consideración a un proceso cíclico reversible de un sistema que puede intercambiar calor con un número arbitrario de reservorios y obtuvo el resultado:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (6)$$

el pasado para sostener la vida y serán muy pequeñas en el futuro.

¹⁹¹ Quizás Kelvin pensó que la implicación había sido ya demostrada, pues en las notas manuscritas al artículo *On the dynamical theory of heat* de 1851 (§22) analiza el caso de una máquina no ideal que sólo una pequeña proporción del calor es usado para propósitos útiles y “el remanente se pierde irrecuperablemente para el hombre y por lo tanto es malgastado, si bien no aniquilado”.

y llegó a la conclusión:

*“La ecuación puede considerarse como la expresión matemática de la segunda ley fundamental de la teoría dinámica del calor.”*¹⁹²

En la parte VII de *On the dynamical theory of heat* aparecida en 1878 siguió llamando a este resultado “*la completa expresión de la Segunda Ley de la Termodinámica*”.¹⁹³

Esta expresión matemática del Segundo Principio es válida *únicamente* para transformaciones cíclicas reversibles, no así para transformaciones abiertas o irreversibles. Por lo que no puede considerarse un enunciado válido para *cualquier* transformación termodinámica.

§ 3 – 6. Clausius y la entropía

Luego de su formular su enunciado de 1850, Clausius se percató que hay muchos procesos en los cuales el calor puede pasar espontáneamente de un sistema que se encuentra a cierta temperatura a otro sistema que esté a temperatura mayor. Por ejemplo si en un sistema que está a temperatura menor que su entorno se produce una transformación exotérmica. Por lo que le introdujo un aditamento al enunciado:

*Diesen Grundsatz, auf welchen die ganze folgende Entwicklung beruht: “Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt”.*¹⁹⁴

Un poco más adelante pulió el enunciado del Principio;

*“...ein Wärmenübergang aus einem kälteren in einem wärmeren Körper kann nie ohne Compensation stattfinden”*¹⁹⁵

Luego, al igual que Kelvin, Clausius consideró ciclos reversibles en los cuales el sistema intercambia calor con un número finito y arbitrario de reservorios de calor que se encuentran a diferentes temperaturas T_i y obtuvo la ecuación (6) mediante un argumento análogo¹⁹⁶. Clausius llamó a Q_i/T_i

¹⁹² Thomson, W., (Lord Kelvin), (1854): *On the dynamical theory of heat*, part iv, pág 189, en Thomson, W. (1882), *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 1, Cambridge University Press, Cambridge.

¹⁹³ Thomson W., (Lord Kelvin), (1878): *On the dynamical theory of heat*, part vii, pág. 237, en Kelvin (1882), *Mathematical and Physical Papers*, Vol. I.

¹⁹⁴ Este enunciado principal en el que se basa todo el desarrollo posterior es: El calor no puede por sí mismo pasar de un cuerpo frío a uno caliente si, al mismo tiempo, no ocurre algún cambio relacionado con ello. Clausius, R. E., (1864): *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 1, F. Vieweg, Braunschweig, Leipzig. pág. 134. En una nota al pie, agrega que el enunciado se puede abreviar “El calor no puede *por si mismo* pasar de un cuerpo a otro de mayor temperatura”; donde “por si mismo” requiere otra explicación.

¹⁹⁵ “La transferencia de calor de un cuerpo frío a uno más caliente nunca puede tener lugar sin una compensación”

¹⁹⁶ La única distinción entre Clausius y Kelvin es que en ese tiempo Clausius no aceptó la definición de la temperatura absoluta de Kelvin y, por lo tanto, usó una función indefinida $f(\theta=)$ en lugar de T . Él se restringió a un proceso

el “valor de equivalencia” (“*Aequivalenzwerth*”), del intercambio de calor y leía la ecuación (6) como expresando que los calores absorbidos y emitidos en un proceso de Carnot poseen igual valor de equivalencia.

Al considerar procesos en los cuales la temperatura de la fuente va cambiando debe tomar la suma de todos los calores intercambiados dividido cada uno de ellos por la temperatura de la fuente a la cual se produce cada intercambio e indicó a la sumatoria de esos cocientes con la letra N .

$$N = \sum \frac{Q}{T}$$

Cuando debido a una variación consecutiva de la temperatura las cantidades de calor se tornan infinitesimales, se puede reemplazar la sumatoria por la integral y

$$N = \int \frac{\partial Q}{T}$$

Para una transformación abierta, la evaluación de N requeriría conocer todas las transformaciones que pueden ocurrir en el interior del sistema que, en algunos casos, podrían tener efectos sobre el medio exterior que no fueran detectados sólo como cambios en la temperatura (por ejemplo, cambios en la composición del sistema, en la estructura cristalina, etc.). Por ello, para las transformaciones abiertas, introdujo dos magnitudes: la “*vorhandene Wärme*”, que puede traducirse como *calor disponible* y que representaba mediante la letra H , y la “*Disgregation*”, Z .

Con respecto a la *vorhandene Wärme* escribió que, de acuerdo con la Teoría Mecánica del Calor, no es necesario que el calor suministrado a un cuerpo esté después disponible en forma de calor por ese cuerpo; Una parte del calor, de hecho, puede ser consumida en el trabajo interno o exterior. En consecuencia, es necesario considerar no sólo los diferentes calores específicos de los cuerpos, que indican cuánto calor debe impartirse a un cuerpo con el propósito de calentarlo bajo diferentes circunstancias (por ejemplo, el calor específico de un cuerpo sólido o líquido en condiciones ambientales. el calor específico de un gas a volumen constante o a presión constante, y el calor específico de un vapor a su densidad máxima), sino también otra magnitud que indique cuánto calor realmente puede intercambiar la unidad de peso de una sustancia. En otras palabras, cuanta *vis viva* de sus movimientos moleculares, se incrementa por una elevación de un grado de temperatura.

Clausius aclaró que, siguiendo a Rankine¹⁹⁷, solía llamar a esta magnitud *calor específico verdadero* pero decidió dejar de usarla porque implicaría que otras magnitudes, como el calor específico de un gas a presión constante, no eran calores específicos verdaderos, que en todo caso habría que

cíclico para un gas ideal y expresaba como conjetura que $f(\theta) \propto pV$.

¹⁹⁷ En su trabajo sobre Termodinámica, para diferenciar el calor entregado al sistema y el calor que el sistema absorbe y que se traduce en un aumento de su temperatura, Rankine introdujo una cantidad H , a la que llamó “*actual heat*” . . . J. Maquorn Rankine, “On the Mechanical Action of Heat”, *Transaction of the Royal Society of Edinburgh*, Vol XX, 1853, pp. 565 - 590. pág. 570.

llamarlo *capacidad de calor* que indican que el calor en cuestión es el que está *disponible* en el cuerpo o que cuánto calor realmente presente en el cuerpo se incrementa por la elevación de la temperatura ya que una parte se puede transformar en trabajo.

La *Disgregation* es una magnitud que expresa el grado en que las moléculas de un cuerpo se separan entre sí, mediante la cual él quería definir el efecto del calor, simplemente, como la tendencia a incrementar la disgregación. Él llamó Z a esa magnitud y estableció su relación con el trabajo de expansión de las moléculas por efecto del calor absorbido, L , y con la temperatura T . Para una transformación infinitesimal, propuso que $dL = KTdZ$, donde K es una constante. De modo que

$$dZ = \frac{1}{K} \frac{dL}{T}$$

Para establecer esta magnitud Clausius se inspiró en un trabajo de Rankine¹⁹⁸ quien, para investigar las leyes según las cuales en una máquina térmica el calor se convierte en trabajo, definió una magnitud F a la que llamó *heat potential* mediante

$$F = \int \frac{dP}{dQ} dV \quad (Q = \text{const})$$

cuya naturaleza es tal, que la diferencia entre dos de los valores correspondientes a diferentes volúmenes de un cuerpo y para el mismo calor total, representa la relación entre el calor convertido en trabajo mediante expansión y el calor total.

Efectivamente, Clausius comentó que Z representaba el grado de distribución molecular. Estas magnitudes, referidas al comportamiento interno del sistema, obviamente permanecían invariables en las transformaciones cíclicas.

Clausius también analizó el caso en el cual un sistema intercambia calor con reservorios a distintas de temperaturas durante un proceso cíclico. En este caso él reemplazó la suma por la integral:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad 199 \quad (7)$$

Esta es la expresión matemática del Segundo Principio para procesos cíclicos reversibles (*umkehrbare* en la concepción de Clausius)²⁰⁰, donde T es la *temperatura de la fuente* con la cual el sistema intercambia el calor δQ . De acuerdo con este criterio, la integral representaría no la evolución del sistema sino la del entorno cuyas temperaturas son las que figuran en la ecuación (7). Pero

¹⁹⁸ Ibidem, pág. 569.

¹⁹⁹ Clausius carecía de una notación especial para integrales cíclicas de diferenciales no exactas y escribió el primer miembro de la (7) como $\int \delta Q / T$.

²⁰⁰ Dado que el concepto de “reversible” para Clausius es similar al que hoy en día conocemos como “cuasiestático” y difiere de la interpretación que hacen otros autores sobre la reversibilidad, usaremos las palabras “umkehrbar” y “nicht umkehrbar” para denotar “reversible” e “irreversible” en la interpretación de Clausius.

Clausius aceptó en criterio de Carnot según el cual para que el rendimiento sea máximo, en cada estado intermedio la temperatura del sistema y de la fuente deben ser iguales o diferir en un infinitésimo la integral también representaría los cambios en el sistema mismo además de describir los cambios en las fuentes. No ocurriría lo mismo si el proceso cíclico fuera irreversible (*nicht umkehrbare*). En este caso, el estado del sistema que experimenta una transformación cíclica irreversible estaría dado por los valores de las condiciones exteriores.

Al tratar los procesos irreversibles (*nicht umkerbare*) Clausius concluyó:

*Ist der Kreissprozess nicht umkerbar, so brauchen die Aequivalenzwerthe der positiven und negativen Verwandlungen nicht gleich zu sein, aber der Unterscheid kann nur in dem Sinne stattfinden, dass die positiven überwiegen. Man kann daher den für die Aequivalenzwerthe der Verwandlungen geltenden Satz so aussprechen: die algebraische Summe aller in einem Kreisproceße vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv oder als Grünzfall Null sein.*²⁰¹

Esto lo expresa mediante la ecuación

$$\int \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (8)$$

Clausius consideró que para una transformación infinitesimal “umkehrbar”, la relación entre las variables podía expresarse:

$$\frac{\delta Q + dH}{T} + dZ = 0 \quad (9)$$

mientras que para una transformación infinitesimal “nicht umkehrbar” la relación es

$$\frac{\delta Q + dH}{T} + dZ \geq 0 \quad (10)$$

Además de la novedosa introducción de magnitudes adicionales vinculadas al comportamiento interno de los sistemas, necesarias según Clausius en los procesos abiertos, fue más explícito que en trabajos anteriores para establecer el criterio según el cual califica a una transformación como “umkehrbar”.

“Wenn die Anordnungsänderung in der Weise stattfindet, dass dabei Kraft und Gegenkraft gleich sind, so kann unter dem Einflusse derselben Kräfte die Aenderung auch

²⁰¹ Si el proceso cíclico es irreversible (*nicht umkerbar*), los valores de equivalencia (Q_i/T_i) de las transformaciones positivas y negativas no tienen por qué ser iguales, pero la diferencia sólo puede tener lugar en el sentido en que sean mayores las positivas. Por lo tanto, para los valores de equivalencia de las transformaciones se puede establecer el siguiente enunciado: En todo proceso cíclico la suma algebraica de todos sus valores de equivalencia debe ser positiva o, en el caso límite, nula. **Clausius, R. E., (1864):** *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 1, F. Vieweg, Braunschweig. Págs. 245 – 246.

im umgekehrten Sinne geschehen. Wenn aber eine Aenderung so stattfindet, dass dabei die überwindende Kraft grösser ist als die überwundene, so kann unter dem Einflusse derselben Kräfte die Veränderung nicht im umgekehrten Sinne geschehen. Im ersteren Falle sagen wir, die Veränderung habe in umkehrbarer Weise stattgefunden, im letzteren, sie habe in nicht umkehrbarer Weise stattgefunden.

*Streng genommen muss die überwindende Kraft immer stärker sein, als die überwundene; da aber die Kraft überschuss keine bestimmte Grösse zu haben braucht, so kann man ihn sich immer kleiner und kleiner werdend denken, so dass er sich dem Werte Null bis zu jedem beliebigen Grade nähert. Man sieht daraus, dass der Fall, wo die Veränderung in umkehrbarer Weise stattfindet, ein Gränzfall ist, den man zwar nie vollständig erreichen, dem man sich aber beliebig nähern kann.”*²⁰²

Esta definición de transformaciones reversibles e irreversibles tiene algunas similitudes con el criterio que estableció Carnot para diferenciarlas, especialmente en lo referente a considerar reversible a un proceso cuando las diferencias de temperaturas entre los cuerpos que intercambian calor son infinitesimales o, dicho en forma más general, cuando en cada estado intermedio, la diferencia entre la temperatura en una transformación y su inversa son infinitesimales. Pero Clausius extendió más los requisitos para considerar reversible a un proceso al incluir como condición que en cada estado intermedio de la transformación cada una de *todas* las variables de estado del sistema — a las que él denominó *fuerzas* — difiera de la correspondiente a la transformación inversa en una cantidad infinitesimal. Esta distinción hace que un proceso considerado reversible según el criterio de Carnot pueda no serlo según el criterio de Clausius.

Es importante notar que la definición de Clausius difiere considerablemente del criterio de reversibilidad establecido por Kelvin en 1852, que consideramos en la sección 3 – 3. En esta época, para Clausius un proceso era reversible (“umkehrbar”) cuando ocurría muy suavemente. Esto es muy parecido a lo que hoy entendemos por “cuasiestático”. Así, por ejemplo, la dilatación de un gas encerrado en un cilindro que se produce con fricción, sería reversible si se efectúa en forma cuasiestática. Pero para Kelvin no lo sería, pues en la compresión para volver al estado inicial también se *disipa* calor aunque se haga en forma cuasiestática y, aunque las diferencias de temperaturas en cada estado intermedio sean infinitesimales, el estado inicial no se recupera.

²⁰² “Cuando tiene lugar un cambio tal que la fuerza y la contrafuerza son iguales, ese cambio podría tener lugar en la dirección inversa también bajo la influencia de las mismas fuerzas. Pero cuando tiene lugar un cambio de modo tal que la fuerza vencedora es mayor que la fuerza que es vencida, la transformación no puede ocurrir en la dirección opuesta bajo la influencia de las mismas fuerzas. En el primer caso podemos decir que la transformación ha ocurrido de manera reversible y en el segundo caso, de manera irreversible. Estrictamente hablando, la fuerza vencedora debe ser siempre más poderosa que la fuerza que debe vencer pero como el exceso de fuerza no requiere tener un valor asignado podemos pensar que se vuelve continuamente más pequeño y más pequeño de modo que su valor se puede aproximar a cero tan cerca como quisiéramos. Luego, puede verse que el caso en el que la transformación tiene lugar reversiblemente es un límite el cual nunca es alcanzado realmente pero a cuyo valor nos podemos aproximar tan cerca como deseemos”. (“*Über die Anwendung des Satzes ...*”. Pág. 251.

En el Tratado VIII, "Sobre la concentración del calor y los rayos de luz y sus efectos", Clausius supone que el Segundo Principio, al ser una característica que afecta a todo el Universo, terminará por nivelar su temperatura lo que ocasionará su "muerte térmica". Al respecto escribió:

In diesen Sätzen (welche sich in gleicher Weise noch auf einen dritten, auf die Zustandsänderungen des Körper bezüglichen Vorgang ausdehnen lassen, worauf ich aber hier nicht eingehen will) drückt sich eine allgemein in der Natur obwaltende Tendenz zu Veränderungen in einem bestimmten Sinne aus. Wendet man dieses auf das Weltall im ganzen an, so gelangt man zu einer eigenthümlichen Schlussfolgerung, auf welche zuerst W.Thomson aufmerksam machte, nachdem er die Abänderung welche ich mit dem Carnot'schen Satze vorgenommen hatte, als richtig anerkannt und sich meiner Auffassung des zweiten Hauptsatzes der Mechanischen Wärmetheorie angeschlossen hatte. Wenn nämlich im Weltall fortwährend Fälle der Art vorkommen, wo Bewegungen, welche grösseren Massen innewohnen, und welche durch Arbeit von Naturkräften entstanden sind, oder doch falls wir die Entstehung der Bewegung nicht kennen, als durch Arbeit entstanden gedacht werden können, sich durch Reibung oder andere der Reibung ähnliche Bewegungshindernisse in Wärme, d. h., in Bewegungen der kleinsten Teilchen umsetzen; und wenn ferner die Wärme stets das Bestreben zeigt, ihre Vertheilung in der Weise zu ändern dass dadurch die bestehenden Temperaturdifferenzen ausgeglichen werden, so muss sich das Weltall allmählich mehr und mehr zu dem Zustand nähern, wo die Kräfte keine neuen Bewegungen mehr hervorbringen können, und keine Temperaturdifferenzen mehr existiren."²⁰³

El 24 de abril de 1865, Clausius leyó ante la *Züricher Naturforschenden Gesellschaft* su memoria "Ueber verchiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der Mechanischen Wärmetheorie"²⁰⁴ En ella, luego de demostrar matemáticamente las condiciones para que el diferencial de una función sea diferencial exacta, se dedicó a analizar las distintas variables termodinámicas desde el punto de vista matemático.

Una de las expresiones que analizó, la presentó como

²⁰³ "Esos enunciados (que se pueden extender de la misma manera hacia un tercero, se relacionan con el proceso de los cambios de estado durante la expansión de un cuerpo, que no deseo tratar aquí) expresan en la Naturaleza una tendencia general dominante hacia cambios en un sentido definido. Si uno aplica esto al Universo, en su totalidad, alcanza una notable conclusión, que fue primero expuesta por W. Thomson, luego que él reconoció como correcta mi modificación al enunciado de Carnot y se unió a mi interpretación del Segundo Principio de la Teoría Mecánica del Calor. Si en el Universo se presentan continuamente cambios de esta clase, donde los movimientos inherentes a las grandes masas son causados por el trabajo de las fuerzas naturales o, si no conocemos el origen de esos movimientos, podemos pensar como que son causados por el trabajo, por la fricción, o por otros movimientos friccionales que disipan calor, esto significa que se ponen en movimiento hasta las partículas más pequeñas y, además, como el calor muestra siempre su tendencia a cambiar su distribución de tal manera de compensar las diferencias de temperaturas existentes, entonces el Universo estará cada vez más y más cerca del estado en el que las fuerzas no pueden producir nuevos movimientos porque no existirán diferencias de temperaturas. "Abhandlungen...". Páginas 322 – 323.

²⁰⁴ Sobre algunas formas convenientes para aplicar las ecuaciones de la Teoría Mecánica del Calor. Publicada en *Pogg. Ann.*, Juliheft 1865, Bd: CXXV, S. 353.

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{H}{T} + \int dZ$$

En la primera integral del segundo miembro, H denota el "calor realmente presente en los cuerpos"²⁰⁵ que, según él, depende solamente de la temperatura de dichos cuerpos y no de su conformación y que, en consecuencia, dH/T es diferencial exacta. A dH/T la llamó "valor de transformación del calor presente en el cuerpo estimado a partir de una condición inicial dada" y por practicidad la representó mediante la letra Y . En cambio, la disgregación, Z , depende de la conformación de las partículas que forman el cuerpo. La suma de Y y Z , es una magnitud que Clausius representó mediante la letra S . Pensó en llamar a S , "contenido transformacional del cuerpo" pero finalmente optó por *entropía*, palabra derivada del griego $\tau\rho\omicron\pi\eta$ que significa "transformación"²⁰⁶. De modo que para cualquier transformación abierta que ocurre de manera reversible (*umkherbar*) en la que un sistema evoluciona desde un estado E_A , para el cual la entropía tiene el valor S_A hasta un estado E_B en el cual la entropía tiene un valor S_B , en valor de la integral

$$\int_{S_A}^{S_B} \frac{\delta Q}{T}$$

Sólo depende de los valores inicial y final de la entropía, es decir, la variación de entropía es independiente de la trayectoria de integración. Nótese que el calor intercambiado por el sistema con las distintas fuentes, no es una propiedad del sistema sino que es un efecto del medio exterior o sobre el medio exterior, la temperatura T no es la del sistema, sino que es la de cada una de las fuentes con las que el sistema interactúa (aunque para una transformación reversible, en cada estado intermedio la diferencia entre la temperatura del sistema y la de la fuente con que interactúa es infinitesimal, y despreciando esa diferencia pueden considerarse iguales). Pero la relación $\delta Q/T$ en las transformaciones reversibles permiten definir una nueva función termodinámica *del sistema*, la entropía. De esta manera, la entropía es una función de estado del sistema que, en las transformaciones reversibles viene medida por dos efectos exteriores. Al ser *función de estado* su variación entre dos estados dados es independiente de la trayectoria de la integración y entre dos estados cualesquiera E_A y E_B , podrá escribirse

$$\int_{S_A}^{S_B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{reversible}} = S_B - S_A \quad (11)$$

Clausius utilizó el argumento de Carnot según el cual el rendimiento de un ciclo irreversible nunca podría superar al de un ciclo reversible que opere entre las mismas temperaturas extremas (ver Sección 2 – 3.1), por lo que concluyó que

²⁰⁵ Curiosa definición, en tanto que los cuerpos no contienen calor.

²⁰⁶ *Verwandlung* en el original.

$$\eta_{\text{nicht umkehrbar}} \leq \eta_{\text{umkehrbar}}$$

Clausius analizó el caso de que la absorción de calor $Q_{2(n.u.)}$ de una caldera que está a la temperatura T_2 se hace de forma “nicht umkehrbar” y que la entrega de calor $Q_{1(u)}$ al condensador, que está a la temperatura T_1 , se realiza en forma “umkehrbar”. El trabajo que realiza este ciclo irreversible será

$$W_{\text{nicht umkehrbar}} = Q_{2(n.u.)} + Q_{1(u)}$$

de modo que el rendimiento de este ciclo será

$$\frac{Q_{2(n.u.)} + Q_{1(u)}}{Q_{2(n.u.)}} \leq \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

donde $Q_{1(u)}$ tendrá, obviamente, signo negativo. Al reordenar esta relación se encuentra

$$\frac{Q_{2(n.u.)}}{T_2} + \frac{Q_{1(u)}}{T_1} \leq 0$$

Esta conclusión la hizo extensiva a cualquier ciclo en el que al menos una etapa sea irreversible. Si a lo largo de todo ese ciclo, el sistema intercambia $Q_i(n.u.)$ calores con distintas fuentes de manera nicht umkehrbar y $Q_j(u)$ calores con otras fuentes, de forma umkehrbar, la expresión anterior se generaliza escribiendo

$$\sum \frac{Q(n.u.)}{T} + \sum \frac{Q(u)}{T} \leq 0$$

Luego Clausius consideró un proceso que lleva a un sistema desde un estado s_i a otro estado s_f en forma globalmente irreversible y lo regresa al estado s_i mediante un cierto número de transformaciones que, en su conjunto, son reversibles. Aplicando la conclusión anterior encuentra

$$\sum_{s_i \rightarrow s_f} \frac{Q(n.u.)}{T} + \sum_{s_f \rightarrow s_i} \frac{Q(u)}{T} \leq 0$$

pero el segundo término de la inecuación es, precisamente, la variación de entropía asociada al proceso que lleva al sistema de s_f hasta s_i , es decir, $S(s_i) - S(s_f)$

$$\sum_{s_i \rightarrow s_f} \frac{Q(n.u.)}{T} + S(s_i) - S(s_f) \leq 0$$

$$S(s_f) - S(s_i) - \sum_{s_i \rightarrow s_f} \frac{Q_{(n.u.)}}{T} \geq 0$$

Al considerar intercambios de calor infinitesimales reemplazó el símbolo sumatoria por el de integral

$$S(s_f) - S(s_i) - \int_{s_i}^{s_f} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{(n.u.)} \geq 0$$

o

$$S(s_f) - S(s_i) \geq \int_{s_i}^{s_f} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{(n.u.)} \quad (12)$$

Combinando el resultado (12) con el (11) escribió

$$S(s_f) - S(s_i) \geq \int_{s_i}^{s_f} \frac{\delta Q}{T} \quad (13)$$

donde el signo mayor rige para las transformaciones “nicht umkehrbar”. Para un sistema adiabáticamente aislado, al ser $\delta Q = 0$

$$S(s_f) \geq S(s_i)$$

o

$$S(s_f) - S(s_i) \geq 0 \quad (14)$$

De esta manera llegó a establecer el “Principio de entropía” que, según Uffink²⁰⁷, puede expresarse en términos modernos:

Segundo principio en términos de entropía

Para todo proceso nicht umkehrbar que ocurre en un sistema adiabáticamente aislado que comienza y finaliza en estados de equilibrio, la entropía del estado final es mayor o igual que la del estado inicial. Para todo proceso umkehrbar que ocurre en un sistema adiabático, la entropía del estado final es igual a la del estado inicial.

Esta es la primera formulación del Segundo Principio enunciado en términos del crecimiento de la entropía. Si bien en muchos textos se afirma que Clausius usó el signo “>” para procesos irreversibles y el signo “=” para los reversibles, en el trabajo de 1865 usó el símbolo “≥” para los procesos “nicht umkehrbar”.

²⁰⁷ Uffink, J., (2001): “Bluff your way in the second law of Thermodynamics”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, **32**, Pág. 338

Es bastante común en la literatura sobre Física encontrar que se le achaca a Clausius el enunciado: "La entropía de un sistema aislado no puede disminuir, aumenta en los procesos irreversibles y se mantiene constante en los procesos reversibles". Clausius nunca afirmó eso sino que hizo una estimación de la variación de entropía para sistemas *adiabáticamente aislados*, es decir, sistemas impedidos de intercambiar calor con el medio que los rodea. Nunca se le hubiese ocurrido hablar de variaciones de entropía en sistemas *aislados*, que son sistemas que no pueden intercambiar energía en ninguna de sus formas con el medio exterior. Las variaciones de entropía sólo se pueden calcular para transformaciones que van de un estado de equilibrio a otro, ya sea en forma reversible o irreversible. Por lo que, si un sistema aislado está en equilibrio, no podrá sufrir ninguna transformación, a menos que deje de estar aislado.

También debemos remarcar que, al no existir aislantes térmicos perfectos, los sistemas *adiabáticamente aislados* son abstracciones teóricas y que como la gran mayoría de las transformaciones termodinámicas ocurren en sistemas que, en mayor o menor medida, intercambian calor con sus entornos, este enunciado carece de validez universal

Uno de los enunciados de Clausius sobre el Segundo Principio que más polémicas provocó fue el llamado "*Principio de catástrofe*".

En la Sección 17 de la misma memoria del 24 de abril de 1865, publicada, en 1867, en la segunda parte de las *Abhandlungen über die Mechanische Wärmetheorie*, Clausius enunció:

Der zweite Hauptsatz in der Gestalt, welche ich ihm gegeben habe, sagt aus, dass alle in der Natur vorkommenden Verwandlungen in einem gewissen Sinne, welche ich als den positiven angenommen habe, von selbst, d.h. ohne Compensation, geschehen können, dass sie aber im entgegengesetzten, also negativen Sinne nur in der Weise stattfinden können, dass sie durch gleichzeitig stattfindende positive Verwandlungen compensirt werden. Die Anwendung dieses Satzes auf das gesammte Weltall führt zu einem Schlusse, auf den zuerst

*W. Thomson aufmerksam gemacht hat [. . .] Wenn nämlich bei allen im Weltall vorkommenden Zustandsänderungen die Verwandlungen von einem bestimmten Sinne diejenigen vom entgegengesetzten Sinne an Grösse übertreffen, so muss die Gesamtzustand des Weltalls sich immer mehr in jenem ersteren Sinne ändern, und das Weltall muss sich somit ohne Unterlass einem Grenzzustande nähern*²⁰⁸.

²⁰⁸ El segundo Principio fundamental, en la forma que lo he presentado, afirma que todas las transformaciones que ocurren en la naturaleza pueden tener lugar por sí mismas en una dirección determinada, que he asumido como positiva, es decir, sin compensación; Pero que en sentido opuesto, y consecuentemente negativo, sólo pueden tener lugar de tal manera que se compensen simultáneamente, produciendo transformaciones positivas. La aplicación de este teorema al universo conduce a una conclusión a la que primero llamó la atención W. Thomson, y de la cual he hablado en la Octava Memoria. De hecho, si en todos los cambios de condición que ocurren en el Universo las transformaciones en una dirección definida exceden en magnitud a aquellas en la dirección opuesta, toda la condición del Universo debe siempre seguir cambiando en esa primera dirección, y el Universo debe, por consiguiente, aproximarse incesantemente a una condición límite". **Clausius R. E., (1867):** *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 2, F. Vieweg, Braunschweig, Pág. 42.

Luego trató de de caracterizar de manera sencilla y al mismo tiempo definitiva esta condición limitante y llegó a la conclusión que se puede obtener a través de la suma de los valores de equivalencia, por lo que escribe.

Solche Rechnungen habe ich in meinen bisherigen Abhandlungen in Bezug auf die in den Körpern vorhandene Wärme und die Anordnung der Bestandtheile der Körper ausgeführt. Es haben sich dabei für jeden Körper zwei Grössen ergeben, der Verwandlungswerth und seine Disgregation, deren Summe seine Entropie bildet. Hiermit ist aber die Sache noch nicht erschöpft, sondern die Betrachtung muss auch noch auf die strahlende Wärme, oder, anders ausgedrückt, auf die in der Form von fortschreitenden Schwingungen des Aethers durch den Weltenraum verbreitete Wärme, und ferner auf solche Bewegungen, die nicht unter dem namen Wärme zu begreifen sind, ausgedehnt werden.²⁰⁹

Pero como Clausius se dio cuenta que su teoría no era capaz de tratar el fenómeno de la radiación del calor, aventuró una hipótesis de cómo tratar el fenómeno de la radiación. Al respecto escribió:

Die Behandlung der letzteren würde sich, wenigstens soweit es sich um Bewegungen ponderabler Massen handelt, kurz abmachen lassen, indem man durch nahe liegende Betrachtungen zu folgendem Schlusse gelangt. Wenn eine Masse, welche so gross ist, dass ein Atom dagegen als verschwindend klein betrachtet werden kann, sich als Ganzes bewegt, so ist der Verwandlungswerth dieser Bewegung gegen ihre lebendige Kraft gleichermassen als verschwindend klein anzusehen; woraus folgt, dass, wenn eine solche Bewegung sich durch irgend einen passiven Widerstand in Wärme umsetzt, dann der Aequivalenzwerth der dabei eingetretenen uncompenirte Verwandlung einfach durch den Verwandlungswerth der erzeugten Wärme dargestellt wird. Die strahlende Wärme dagegen lässt sich nicht so kurz behandeln, indem es noch gewisser besonderer Betrachtungen bedarf, um angeben zu können, wie ihr Verwandlungswerth zu bestimmen ist. Obwohl ich in der vorher erwähnten vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung schon von der strahlenden Wärme im Zusammenhange mit der mechanischen Wärmetheorie gesprochen habe, so habe ich doch die hier in Rede stehende Frage dort nicht berührt, indem es mir dort nur darauf ankam, nachzuweisen, dass zwischen den Gesetzen der strahlenden Wärme und einem von mir in der mechanischen Wärmetheorie angenommenen Grundsatz kein Widerspruch besteht. Die speciellere Anwendung der mechanischen Wärmetheorie und namentlich des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die strahlende Wärme behalte ich mir für später vor.²¹⁰

²⁰⁹ En mis Memorias anteriores he realizado tales cálculos relativos al calor presente en los cuerpos y a la disposición de las partículas del cuerpo. Para cada cuerpo se han presentado dos magnitudes, el valor de transformación de su contenido térmico y su disgregación; Cuya suma constituye su entropía. Pero con esto el asunto no se agota; El calor radiante también debe ser considerado, es decir, el calor distribuido en el espacio en forma de oscilaciones de avance del éter debe ser estudiado, y más aún, nuestras investigaciones deben ser ampliadas a los movimientos que no se pueden ser incluidos en el término calor. *Ibidem*, página 43.

²¹⁰ El tratamiento de lo último podría ser pronto terminado, al menos en lo que respecta a los movimientos de masas ponderables, ya que las consideraciones propuestas nos llevan a la siguiente conclusión. Cuando una masa tan grande, que un átomo en comparación con ella puede considerarse infinitamente pequeño, se mueve en su conjunto, el valor de

Si bien en 1859, Gustav Kirchhoff había presentado sus leyes sobre la radiación, a la época en que Clausius presentó su trabajo sobre la entropía, no había una teoría sobre la radiación que pudiese dar cuenta de la interacción de la energía radiante con la materia. Los fenómenos vinculados a esta interacción comenzaron a explicarse cuantitativamente a partir del último cuarto del siglo XIX, gracias a los trabajos de científicos como Stefan, Boltzmann, Hertz, Wien, Planck y otros (inclusive las concepciones teóricas hicieron eclosión con la llamada catástrofe del ultravioleta). Por ello, Clausius no estaba en condiciones de determinar los valores cuantitativos de magnitudes vinculadas a la configuración molecular, como la disgregación y el valor de equivalencia, que eran de suma importancia para las transformaciones abiertas, cuando lo que incide sobre el sistema es energía radiante. Por eso, se limitó solamente a dar un resultado:

"...wenn man sich dieselbe Grösse, welche ich in Bezug auf einen einzelnen Körper seine **Entropie** genannt habe, in consequenter Weise unter Berücksichtigung aller Umstände für das ganze Weltall gebildet denkt, und wenn man daneben zugleich den anderen, seiner Bedeutung nach einfacheren Begriff der **Energie** anwendet, man die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärme theorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen kann:

1) Die Energie der Welt ist constant.

2 Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu."²¹¹ □

Estos enunciados de Clausius se cuentan entre las más famosas y más frecuentemente citadas en la historia de la Termodinámica y en las décadas siguientes a su publicación suscitaban múltiples controversias. Algunos científicos los han descalificado sosteniendo la imposibilidad de su verificación experimental.

Aún Planck²¹², admirador confeso de Clausius, admitió

transformación de su movimiento también debe considerarse como infinitesimal en comparación con su *vis viva*; De donde se deduce que si tal movimiento se convierte en calor por cualquier resistencia pasiva, el valor de equivalencia de la transformación no compensada que se produce de esta manera se puede representar, simplemente, por el valor de transformación del calor generado. El calor radiante, por el contrario, no puede ser tratado tan brevemente, ya que requiere ciertas consideraciones especiales para poder afirmar cómo debe determinarse su valor de transformación. Aunque en la Octava Memoria antes mencionada, ya he hablado de calor radiante en relación con la teoría mecánica del calor, no lo he aludido a la presente cuestión; mi única intención es demostrar que no existe contradicción entre las leyes de la radiación del Calor y un axioma asumido por mí en la teoría mecánica del calor. Reservo para futuras consideraciones la aplicación más especial de la teoría mecánica del calor, y particularmente del teorema de la equivalencia de las transformaciones en calor radiante. **Clausius R. E., (1867): Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Vol. 2, F. Vieweg, Braunschweig, Página 43.**

²¹¹ Si concebimos que una magnitud para un solo cuerpo debe ser determinada, consistentemente y tomando en cuenta todas las circunstancias, para todo el Universo, la que he llamado *Entropía* y la otra magnitud, más simple, la *Energía* que corresponden a los dos principios fundamentales de la Teoría mecánica del calor permiten expresar las leyes fundamentales del Universo de la siguiente manera:

- 1) La Energía del Universo es constante.
- 2) La Entropía del Universo tiende a un máximo.

“Clausius ha compendiado el primer principio de la teoría del calor diciendo que la energía del Universo permanece constante y resume el segundo principio en la tendencia hacia un máximo de la entropía del Universo. Sin embargo, se ha objetado con razón que carece por completo de sentido el hablar de la energía o de la entropía del Universo, puesto que tales magnitudes no pueden definirse de un modo determinado.”

La admiración que sentía Planck por Clausius, lo llevó a ensayar una tibia justificación a esos enunciados sobre la base de la indeterminación en las medidas de las dimensiones del Universo. Así en la sección 135 de su libro escribió:

Indessen fällt es nicht schwer, die Clausius'sehen Sätze so zu formulieren, dass sie sehr wohl einen Sinn ergeben, und dass dasjenige, was an ihnen charakteristisch ist, und was Clausius offenbar mit ihnen sagen wollte, deutlicher zum Ausdruck gelangt.

Die Energie jedes Körpersystems ändert sich nach Maassgabe der Wirkungen, welche von Aussen her auf das System ausgeübt werden; nur bei Ausschluss aller äusseren Wirkungen bleibt sie konstant. Da nun streng genommen ein System stets äusseren Wirkungen unterliegt — denn eine absolute Absperrung ist in der Natur unmöglich — so tritt im strengen Sinne unter Umständen wohl eine annähernde, aber nie eine absolute Konstanz der Energie eines endlichen Systems ein. Indessen: je räumlich ausgedehnter man das System wählt, um so mehr treten im Allgemeinen die äusseren Wirkungen zurück gegen die Grösse der Energie des Systems und der Änderungen ihrer einzelnen Teile (vgl. § 66). Denn die äusseren Wirkungen sind von der Grössenordnung der Oberfläche, die Energie des Systems aber ist von der Grössenordnung des Volumens. Bei sehr kleinen Systemen (Volumenelementen) ist es aus demselben Grunde gerade umgekehrt: hier überwiegen die äusseren Wirkungen derart, dass die Energie des Systems gegen jede einzelne äussere Wirkung vernachlässigt werden kann. Von diesem Satze macht man häufig Gebrauch, z. B. in der Theorie der Wärmeleitung bei der 'Aufstellung der Grenzbedingungen. In dem hier besprochenen Falle wird man also sagen können: Je räumlich ausgedehnter das System angenommen wird, um so angenäherter bleibt im Allgemeinen seine Energie konstant. Man wird schon einen verhältnismässig kleinen Fehler begehen, wenn man die Energie unseres Sonnensystems konstant setzt, einen verhältnismässig noch kleineren, wenn man dasselbe bei dem ganzen uns bekannten Fixsternsysteme tut, und in diesem Sinne hat der Satz: Die Energie eines unendlich Grossen Systems, oder die Energie der Welt, bleibt konstant, allerdings eine tatsächliche Bedeutung.

Ganz in ähnlicher Weise lässt sich der Satz von der steten Vermehrung der Entropie der Welt verstehen. Je umfassender ein System ist, einen desto kleineren verhältnismässigen Fehler wird man im Allgemeinen begehen, wenn man den Satz ausspricht, dass die Entropie

²¹² Planck, M., (1897): „Vorlesungen über Thermodynamik“. Veit & Comp, Leipzig.

*des Systems zunimmt, ganz abgesehen von allen ausserhalb des Systems eingetretenen Veränderungen.*²¹³

Obviamente, este argumento trata de disimular la carencia de los requisitos esenciales de todo sistema termodinámico, tener límites, definidos, masa y composición conocidas y un medio exterior con el cual intercambiar materia y/o energía.

También hubo científicos que estuvieron de acuerdo con esos dos postulados. Entre ellos, Pierre Duhem²¹⁴, Josiah Williard Gibbs, que lo puso en el encabezado de uno de sus trabajos más importantes²¹⁵.

Recordemos lo expresado en la sección 1 – 1, que la energía de un sistema sólo tiene sentido si ese sistema tiene límites perfectamente establecidos y cada una de sus variables de estado tiene un valor unívoco, especialmente la masa, ya que las funciones termodinámicas más importantes, energía interna, entalpía, entropía energía libre de Gibbs y función de trabajo (energía libre de Helmholtz) son todas variables extensivas, o sea que dependen de la masa. Además, un sistema termodinámico es aquel que a través de la superficie que lo separa, puede intercambiar calor y o trabajo con el medio exterior. Cabe preguntarse ¿Cual es el medio exterior al Universo? y, de existir ¿el Universo puede intercambiar calor y/o trabajo con él? La otra objeción importante es que la Termodinámica es una disciplina fáctica, sus conclusiones son el resultado de la experimentación y sus generalizaciones se obtienen empleando el método inductivo que, como es sabido, son provisionarias en tanto que el más mínimo resultado experimental no las refute. Refutando la aseveración de

²¹³ Sin embargo, no es difícil expresar los rasgos característicos de esas proposiciones de Clausius de manera de darles un significado y de poner más claridad en lo que Clausius, evidentemente, quería expresar mediante ellas.

La energía de cualquier sistema de cuerpos cambia de acuerdo con la medida de los efectos producidos por agentes externos. Sólo permanece constante si el sistema está aislado. Dado que, estrictamente hablando cada sistema actúa debido a agentes externos — y como la completa aislación no puede ser realmente obtenida en la Naturaleza — la energía de un sistema finito puede ser aproximadamente, pero nunca absolutamente, constante. Si embargo, cuando más extenso es el sistema, tanto más despreciables se volverán los efectos externos en comparación con la magnitud de la energía del sistema y los cambios de energía de sus partes (§ 66); ya que mientras los efectos externos son del orden de magnitud de la superficie del sistema, la energía interna es del orden de magnitud de su volumen. Por la misma razón, en sistemas muy pequeños (volúmenes elementales) el caso es el opuesto, ya que aquí la energía del sistema puede ser despreciada en comparación con cualquiera de los efectos externos. Esta proposición se usa con frecuencia, por ejemplo, para establecer las condiciones limitantes en la teoría de la conducción del calor.

En el caso aquí considerado, se puede decir que cuando más extenso suponemos a un sistema, generalmente tanto más aproximadamente su energía permanecerá constante. Comparativamente, se cometerá un error muy pequeño al suponer que la energía de nuestro sistema solar es constante y un error proporcionalmente menor si se incluye como sistema todas las estrellas fijas conocidas. En este sentido, el significado real de la proposición es que la energía de un sistema infinito, o la energía del Universo, permanece constante.

La proposición referida al incremento de la entropía debe ser entendida de manera similar. Si decimos que la entropía de un sistema prácticamente sin tomar en cuenta todos los cambios externos, generalmente se cometerá un error, pero cuando más comprensivo es el sistema, tanto más pequeño se vuelve proporcionalmente el error. **Planck, M., (1897):** „Vorlesungen über Thermodynamik“. Veit & Comp, Leipzig, Págs. 94-95.

²¹⁴ **Duhem, P.,** "Commentary on the Principles of Thermodynamics" en *Boston Studies in the Philosophy of Science*, Heidelberg, 2011, página 27.

²¹⁵ **Willard Gibbs, J., (1875):** "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*. Vol. III, pp. 108 - 248.

Clausius de lo que es válido para un átomo es válido también para toda la materia del Universo. No hay ninguna prueba experimental que lo que ocurre en esta ínfima porción el Universo, con sus características particulares, de gravedad, temperatura, atmósfera, satélite, etc. se reproduzca tal cual en cualquier punto de cualquier galaxia.

Se ha planteado una tercera objeción a la afirmación de que la entropía del Universo tiende a un máximo, tomando en cuenta la misma definición de entropía $dS = (\delta Q/T)_{rev}$. En esta definición T es la temperatura de la fuente con la que el sistema intercambia calor. Algunos autores se han preguntado: si el sistema es el Universo ¿Cuál es la fuente con la cual el sistema, en su conjunto, intercambia calor?. Obviamente, si el Universo tuviera límites definidos, podría ser considerado como un sistema adiabático. Pero en estos sistemas sólo se pueden cuantificar las transformaciones que van de un estado de equilibrio a otro y si en un sistema adiabático están ocurriendo transformaciones que involucran intercambios de calor y trabajo entre sus partes, no hay forma de evaluar los cambios en las variables termodinámicas del conjunto.

Debemos hacer notar que en la edición de 1876 de *Die mechanische Wärmetheorie*, no hay referencia alguna a la entropía del Universo ni a que la entropía nunca decrece en los procesos irreversibles que ocurren en sistemas adiabáticamente aislados. En este libro, que puede ser considerado como una presentación madura de las ideas de Clausius, la formulación más general dada a la Segundo Principio es nuevamente, la relación

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (8)$$

La expresión (8) sólo es aplicable a transformaciones cíclicas, reversibles o irreversibles. La expresión (10) que trata de cuantificar los intercambios de calor en transformaciones abiertas incluyen dos magnitudes H y Z que no sólo carecen de una definición precisa sino que, por lo que el mismo Clausius comentó, están referidas a propiedades moleculares. Más allá de que en 1862 no se conocía la distribución de las energías moleculares²¹⁶, la Termodinámica Clásica excluye cualquier consideración molecular y trata de cuantificar las propiedades macroscópicas de los sistemas a partir de determinaciones experimentales de los efectos exteriores.

La definición de entropía dada en 1865 es el logro mayor de Clausius y lo hace merecedor del reconocimiento de la comunidad termodinámica. Su tratamiento para transformaciones cíclicas es impecable pero se olvidó de lo que él mismo tomara en cuenta en 1850. Cuando un sistema evoluciona cíclicamente, vuelve al estado inicial, por lo que, al cabo de cada ciclo, su energía interna no varía. Por lo tanto, los efectos exteriores, — calor y trabajo — son equivalentes entre sí. Pero en una transformación abierta, la energía interna del sistema suele variar debido a los cambios físicos o químicos que el sistema experimenta. Para una transformación infinitesimal esto se expresa

$$dU = \delta Q - \delta W$$

²¹⁶ Boltzmann la dedujo en 1868.

que no es otra cosa que la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica para transformaciones infinitesimales. Para una transformación reversible podemos reemplazar δQ por TdS y encontramos que

$$dU = TdS + \delta W$$

o

$$dS = \frac{dU + \delta W}{T}$$

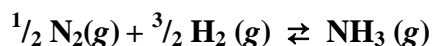
Si el único trabajo que puede efectuar el sistema es trabajo de expansión $\delta W = pdV$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

Esta es la expresión matemática que combina el Primer Principio con el Segundo, para una transformación infinitesimal, reversible en la que sólo hay trabajo de expansión.

En Termodinámica, un gas se considera “de comportamiento ideal” si su energía es independiente de la presión o del volumen y sólo depende de la temperatura. Por lo tanto, en toda transformación isotérmica de un gas ideal no hay variación de su energía interna.

Consideremos como ejemplo la síntesis del amoníaco a una temperatura constante y lo suficientemente alta como para que todas las sustancias actuantes se comporten idealmente. La síntesis puede representarse mediante



para una transformación infinitesimal de gases ideales a temperatura constante $dU = 0$, con lo que

$$dS = \frac{pdV}{T}$$

Siendo los gases ideales, el Principio de Avogadro²¹⁷ nos permite afirmar que el volumen del producto es la mitad del volumen de los reactantes que intervinieron. Es decir, el proceso isotérmico va acompañado por una *disminución del volumen*. Siendo $dV < 0$, $p > 0$ y $T > 0$, resulta

$$dS < 0$$

Si la transformación fuese finita

²¹⁷ “Volúmenes iguales de gases *ideales* distintos, medidos a la misma presión y temperatura tienen el mismo número de moléculas”. Recíprocamente, el mismo número de moléculas de gases ideales distintos ocupan el mismo volumen, siempre que los volúmenes se midan a la misma presión y temperatura.

$$S(s_f) - S(s_i) < 0$$

Hemos encontrado que para esta transformación reversible (“*umkehrbar*”, en la denominación de Clausius) que involucra a gases ideales en un proceso isotérmico, la entropía disminuye, lo que muestra que, para ciertos procesos, el principio de Clausius no es aplicable, lo que corrobora nuestra afirmación que ese enunciado carece de validez universal.

En cuanto al “Principio de Entropía” aplicable a procesos que ocurren en sistemas *adiabáticamente aislados*, consideremos el siguiente caso: Supongamos que en un cilindro adiabático provisto de un émbolo, también aislante térmico, hay un gas comprimido a una temperatura por debajo de su temperatura de inversión. Supongamos que por su diferencia con la presión exterior el gas se expande. Como la temperatura inicial del gas es menor que su temperatura de inversión, el gas se enfría²¹⁸. Regulando la relación entre la presión interior y la presión exterior puede lograrse que el enfriamiento por la expansión adiabática logre condensar el gas. De hecho, la expansión adiabática es el método más común para la licuefacción de gases. Dado que la entropía de la fase condensada es menor que la de la fase gaseosa, especialmente si la temperatura de la fase condensada es menor que la temperatura inicial del gas, este tipo de expansión adiabática va acompañada por una *disminución* de la entropía. Este es un contraejemplo de la afirmación general “la entropía de un sistema adiabáticamente aislado permanece constante en los procesos reversibles y aumenta en los irreversibles” y, por lo tanto refuta a ese enunciado.

En cuanto a la afirmación de Clausius de que la energía del Universo es constante y la entropía del Universo tiende a un máximo, hoy en día hay consenso en que es un enunciado metafísico.

§ 3 – 7. El Segundo Principio para Planck

Quizás se recuerde a Planck por su “cuanto de acción” pero él dedicó la mayor parte de su vida profesional a la Termodinámica. En su *Vorlesungen über Thermodynamik*, aparecido en 1897 y sus diez ediciones posteriores hasta 1966, Planck hizo un análisis minucioso de los principios de la Termodinámica y sus consecuencias.

En la concepción de Planck, el Segundo Principio establece que en *todos* los procesos que tienen lugar en la Naturaleza, la entropía de los sistemas involucrados aumenta o, en un caso límite, se mantiene constante. En el primer caso esos procesos son irreversibles, en el segundo caso son reversibles. El aumento de la entropía es, por lo tanto, un criterio necesario y suficiente de irreversibilidad.

²¹⁸ Para todo gas hay una temperatura, llamada “temperatura de inversión” por encima de la cual la expansión adiabática va acompañada por un aumento de temperatura y por debajo de la cual la expansión adiabática lo enfría. Esa temperatura de inversión depende de la naturaleza del gas y de la presión inicial. Un ejemplo de la vida cotidiana lo da la expansión del gas propelente de los aerosoles. A la presión que ejerce ese gas en el interior del recipiente, la temperatura de inversión es mayor que la temperatura ambiente. Cuando se presiona la válvula, — generalmente de material mal conductor del calor — el gas se expande a una velocidad tal que, prácticamente, no alcanza a intercambiar calor con la válvula y se enfría de un modo que el proceso puede considerarse adiabático.

De manera bastante similar a la propuesta por Clausius, Planck consideró que las transformaciones reversibles son aquellas que son producidas de manera infinitamente lenta de modo que en cada instante, la diferencia entre el estado del sistema y el respectivo estado de equilibrio sea tan pequeña que pueda despreciarse. Al respecto escribió:

*Von besonderer theoretische Wichtigkeit sind diejenigen thermodynamischen Prozesse, welche, wie man sagt, unendlich langsam verlaufen, und daher aus lauter Gleichgewichtszuständen. Wörtlich genommen ist zwar diese Ausdrucksweise undeutlich, da ein Prozess notwendig Veränderungen, also Störungen des Gleichgewichts zur Voraussetzung hat. Aber man kann diese Störungen, wenn es nicht auf die Schnelligkeit, sondern nur auf das Resultat der Veränderungen ankommt, so klein nehmen wie man irgend will, namentlich auch beliebig klein gegen die übrigen Grössen, welche im Zustand des trachteten Systems eine Rolle spielen. [. . .] Die hohe Bedeutung dieser Betrachtungsweise besteht darin, dass man jeden "unendlich langsamen" Prozess auch in entgegengesetzter Richtung ausgeführt denken kann. Besteht nämlich ein Prozess bis auf minimale Abweichungen aus lauter Gleichgewichtszuständen, so genügt offenbar immer eine ebenso minimal passend angebrachte Änderung, um ihn in entgegengesetzter Richtung ablaufen zu lassen, und diese minimale Änderung kann durch einen Grenz übergang ebenso ganz zum verschwinden gebracht werden.*²¹⁹

La “alteración del equilibrio” a la que hace referencia Planck tiene un sentido similar al de la “desigualdad de fuerzas” empleado por Clausius en su concepto de transformación cuasiestática. Planck, al igual que Clausius, llamó a estos procesos infinitamente lentos “*umkehrbar*”. Pero Planck consideraba que *todo* proceso cuasiestático es *umkehrbar*. La diferencia conceptual con el término usado por Clausius puede evidenciarse mediante un ejemplo sencillo. Supongamos que se dispone de un recipiente lleno con gas y cerrado tan estrechamente por un pistón que cuando se mueve produce fricción con las paredes del recipiente. Para comprimir el gas en forma infinitamente lenta la fuerza sobre el pistón debe ser lo suficientemente grande para vencer esta fricción, pero la inversa del proceso no es físicamente posible bajo la misma fuerza, debido a que la fricción siempre se opone al movimiento. Según Clausius, tal proceso es *nicht umkehrbar*. Para Planck, en cambio, al ser llevado a cabo de manera infinitamente lenta es *umkehrbar*.

Pero en la sección 112 de su libro Planck establece una característica que distingue a los procesos reversibles de los procesos meramente cuasiestáticos. De acuerdo con su criterio, para llevar a cabo un proceso reversible el mismo no sólo debe llevarse a cabo en forma infinitamente lenta (cua-

²¹⁹ “De particular importancia teórica son aquellos procesos termodinámicos que como diríamos procede infinitamente lentamente y que, por lo tanto, consisten puramente en estados de equilibrio. Estrictamente hablando, esta terminología no es clara debido a que un proceso presupone cambios, es decir, alteraciones del equilibrio. Pero cuando sólo importa el resultado de los cambios y no su velocidad uno puede hacer esas alteraciones tan pequeñas como se desee, a saber, arbitrariamente pequeñas comparadas con otras cantidades que juegan un rol en el estado del sistema considerado [...] El gran significado de este punto de vista es que uno puede pensar cada proceso “infinitamente lento” como siendo llevado a cabo en la dirección opuesta. Ciertamente, si un proceso consiste puramente en estados de equilibrio, entonces, obviamente un cambio mínimo aplicado apropiadamente será suficiente para que proceda en la dirección opuesta y este cambio mínimo puede ser hecho también para anular un procedimiento límite” **Planck M., (1897):** “Vorlesungen...” § 71 – 73.

siestáticamente) sino que debe ser posible recuperar el estado original. De esta manera, en la concepción de Planck, *todo* proceso cuasiestático es *umkehrbar* pero no todo proceso cuasiestático es reversible. Ese criterio de reversibilidad él lo designa con el término “*reversibel*” que nosotros traduciremos como “*reversible*”. Al respecto escribió:

*“Ein Prozess der auf keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann, heisst "irreversibel", alle andere Prozesse "reversibel". Damit ein Prozess irreversibel ist, genügt es nicht, daß er sich nicht von selbst umkehrt, — daß ist auch bei vielen mechanische Prozessen der Fall, die nicht irreversibel sind — sondern es wird erfordert daß es selbst mit Anwendung alle in der Natur vorhandenen Reagentien kein Mittel gibt, um, wenn der Prozess abgelaufen ist, allenthalben genau den Anfangszustand wiederherzustellen, d.h. die gesamte Natur in den Zustand zurückzubringen, die sie am Anfang des Prozesses besaß.”*²²⁰

Cuando Planck se refiere a un proceso con el término “*Reversibel*” está indicando la posibilidad de deshacer ese proceso. De modo que considera la posibilidad de recuperar del estado inicial. Por eso, muchos tratadistas consideran al sentido de reversibilidad de Planck equiparándolo con recuperabilidad, en cierto sentido, parecido a la reversibilidad de Lord Kelvin, pero bastante diferente a la “*umkehrbarkeit*” de Clausius.

Cuando Planck habló de una completa recuperación de la situación inicial en “*die gesamte Natur*”, no se refirió meramente a la recuperación del estado inicial *del sistema*. En la sección 109 enfatizó:

*“Die in dem Worte "vollständig" ausgesprochene Bedingung soll nur die sein daß schliesslich überall wieder genau der bekannte Anfangszustand des Reibungsprozesses hergestellt ist wozu auch notwendig gehört daß alle etwa benutzten Materialien und Apparate am Schluß sich wieder in demselben Zustand befinden wie am Anfang, als man sie in Benutzung nahm.”*²²¹

Obviamente, esto no significa que todo el Universo vuelva al estado en que estaba al iniciarse el proceso, sino que los cuerpos que hayan interactuado con el sistema retomen las características que tenían al inicio del proceso. Para Planck, esta condición no sólo es necesaria sino que es suficiente. Pero, además, hace hincapié en que el modo en que se restaura el estado inicial debe elegirse libremente, es decir, no necesariamente que el sistema recorra cada etapa del proceso original en sentido

²²⁰ “Una transformación que no puede hacerse completamente reversible por ningún procedimiento, se denomina “irreversible” y las demás reciben el nombre de “reversibles”. Para que un proceso sea irreversible no basta que sea imposible invertirlo directamente, como ocurre con muchos procesos mecánicos que no son irreversibles, sino que es preciso que, ni aún empleando la totalidad de los agentes naturales, no haya medio alguno que, una vez realizado el proceso, permita restablecer exactamente y en todas sus partes el estado primitivo, es decir, llevar la totalidad de la naturaleza al estado que tenía al principio de la transformación”, **Planck M., (1897): “Vorlesungen...”** § 112.

²²¹ La condición expresada por la palabra “completamente”, no exige otra cosa, sino que, en definitiva, debe restablecerse en todas sus partes el estado inicial, incluyendo necesariamente los procesos de fricción y todos los materiales y las máquinas empleadas, los cuales deben hallarse al final en el mismo estado que al principio. **Planck M., (1897): “Vorlesungen...”** § 109.

inverso. Todo procedimiento, cualquiera sea, que restaura el estado original del sistema y de su entorno hará al proceso “reversible”. En la misma sección dice:

*“Was dabei an technischen Hilfsmitteln, Maschinen mechanischer, thermischer, elektrischer Art verwendet wird, ist ganz gleichgültig”*²²²

En muchas ocasiones, Planck destacó la importancia de este aspecto de su concepto de irreversibilidad. Esto implica que enunciar que un proceso termodinámico particular es irreversible, tiene consecuencias, no sólo para los procesos termodinámicos sino también para todos los tipos de interacciones que ocurren en la Naturaleza incluyendo aquellos aún no descubiertos. En este aspecto el concepto de “reversible” también difiere de *“umkehrbar”*. Además, es necesario que la recuperación pueda obtenerse con *“in der Natur vorhandenen Reagentien”*, es decir, no basta con que la recuperación pueda obtenerse mediante una especulación mental sino que debe ser posible fácticamente.

Planck puso como ejemplo de proceso reversible al movimiento de un oscilador armónico en el vacío. Al cabo de cada período, el sistema vuelve a su estado inicial. En este caso, el retorno ocurre sin que haya cambios en la “Naturaleza”. Esta es la condición que lo hace reversible y no que el movimiento ocurra lentamente o que en cada estado intermedio el estado difiera infinitesimalmente el estado de equilibrio (el reposo)²²³.

Planck sostenía que todos los procesos mecánicos son, en última instancia reversibles. Por supuesto, se podría objetar que se considere reversible el movimiento de los planetas ya que la restauración de cualquier estado dado no puede lograrse *“in der Natur vorhandenen Reagentien”*.

Planck hizo siempre hincapié en que una transformación reversible no necesariamente requiere admitir una inversa:

*der Fehler, [. . .] den ich mein ganzes Leben hindurch unermüdlich bekämpft habe, ist, wie es scheint nicht auszurotten. Denn bis auf den heutigen Tag begegne ich statt der obigen Definition der Irreversibilität der folgenden: "Irreversibel ist ein Prozess, der nicht in umgekehrter Richtung verlaufen kann." Das ist nicht ausreichend. Denn von vornherein ist es sehr wohl denkbar, daß ein Prozeß, der nicht in umgekehrte Richtung verlaufen kann, auf irgendeine Weise sich vollständig rückgängig machen läßt*²²⁴.

²²² “Son absolutamente indiferentes los medios técnicos que para ello se emplean, ya sean máquinas de naturaleza mecánica, térmica, química o eléctrica”. **Planck M., (1897):** „Vorlesungen...“ § 109.

²²³ El oscilador armónico puede ser pensado como un sistema termodinámico, por ejemplo, como si fuera un cilindro conteniendo dos gases ideales separados por un pistón adiabático que se mueve sin fricción.

²²⁴ “El error con el cual he luchado hasta el cansancio toda la vida parece ser inextinguible. Hasta el día de hoy encuentro, en lugar de la definición anterior de irreversibilidad la siguiente: “un proceso irreversible es uno que no puede proceder en sentido inverso”. Esto es, ciertamente insuficiente, es perfectamente concebible que un proceso que no puede proceder en sentido inverso puede ser deshecho completamente de alguna otra manera.” **Planck, M., (1948):** *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, J.A. Barth, Leipzig, pág. 10.

Planck sostenía que no hay más que un procedimiento para hacer resaltar claramente el significado del Segundo Principio: es necesario referirlo a los *hechos*, estableciendo hipótesis susceptibles de ser comprobadas o contradichas por la experiencia. Una de estas proposiciones que enunció fue la imposibilidad de hacer completamente reversible un proceso en el que se produce calor por frotamiento. Tomando como ejemplo los experimentos de fricción expuestos por Joule para la determinación del equivalente mecánico del calor, explicó que una vez que los pesos al caer, han producido calor por el rozamiento de la rueda de paletas con el agua o el mercurio, es imposible encontrar un procedimiento que restablezca “exactamente en la naturaleza” el estado inicial de dicho proceso, es decir, no hay modo de conseguir que los pesos ocupen nuevamente su altura primitiva y que el líquido se enfríe. Son absolutamente indiferentes los medios técnicos que para ello se empleen, ya sean máquinas de naturaleza mecánica, térmica, química o eléctrica. La condición expresada por la palabra “completamente” no exige otra cosa sino que deba restablecerse totalmente el estado inicial anterior al proceso de rozamiento, incluyendo necesariamente todos los materiales y las máquinas empleadas, los cuales deben hallarse al final, en el mismo estado que al principio.

Para Planck, la imposibilidad de hacer completamente reversible un proceso en el que se produzca calor por frotamiento es una proposición que no puede demostrarse *a priori* ni contiene tampoco ninguna definición, sino que consiste en una afirmación que puede particularizarse en cada caso y que es susceptible de ser comprobada por los hechos sin más que realizar los experimentos apropiados. Debe ser, por lo tanto, verdadera o falsa.

En la búsqueda de una proposición general, Planck ensayó la siguiente: *es totalmente imposible hacer completamente reversible un proceso que consista en la expansión de un gas sin producción de trabajo exterior y sin absorción de calor de los objetos que le rodean*. La característica de la expansión adiabática contra el vacío es que la energía se mantiene constante. En efecto, siendo $dU = \delta Q - pdV$ al ser adiabática $\delta Q = 0$ y siendo nula la presión p exterior es $dU = 0$.

Si se quisiera realizar experimentos con este objeto se podría, por ejemplo, una vez que el gas ha alcanzado el nuevo estado de equilibrio comenzar a comprimirlo mediante la caída de los pesos apropiados hasta que recobre su volumen primitivo. Con ello se consume trabajo exterior y, simultáneamente, el gas se calienta. Luego se requeriría que el gas recobre por completo su estado inicial y que los pesos aplicados vuelvan a la posición que ocupaban antes. Para ello, manteniendo constante el volumen por la acción de pesos apropiados, debe ponerse en contacto al gas con un recipiente térmico que se encuentre a una temperatura menor. Para que el proceso sea completamente reversible, se debería quitar a dicho recipiente el calor que ha absorbido y, además, elevar el peso a la misma altura que ocupaba al principio, sin que subsistan cambios de ningún otro género. Esto constituye precisamente el mismo problema cuya imposibilidad se afirma en el párrafo precedente.

Planck continuó analizando otras proposiciones referentes al mismo tema como la imposibilidad de hacer reversible el proceso de conducción térmica, la difusión, la congelación de líquidos sobrefundidos, la condensación de vapores sobresaturados, las explosiones y, en general, todo cambio de un estado a otro más estable. De esta manera llegó a definir la irreversibilidad como la transformación que no puede hacerse completamente reversible por ningún procedimiento; que ni aún empleando la totalidad de los agentes naturales hay medio alguno que, una vez realizado el proceso, permita restablecer exactamente y en todas sus partes el estado primitivo.

Por reducción al absurdo, Planck razonó que la expansión de un gas sin producción de trabajo (es decir, la expansión contra el vacío) es un proceso irreversible ya que si se pudiese hacer que un gas ocupe un volumen más pequeño sin que persistan modificaciones de otra naturaleza, podría aplicarse dicho método para construir un *perpetuum mobile* de segunda especie. Bastaría con dejar que el gas se expanda produciendo trabajo exterior, a continuación se le transferiría al gas la energía perdida mediante un recipiente térmico a temperatura superior y luego, por el método que se supone que existe, se reduciría el volumen del gas hasta su valor primitivo, sin que persista ninguna alteración. Este proceso, repetido cíclicamente, constituye una máquina de funcionamiento periódico que no haría otra cosa que producir trabajo tomando calor de un único recipiente térmico. Es decir, sería un *perpetuum mobile* de segunda especie.

En su consideración de las transformaciones reversibles en gases ideales Planck introdujo una excepción respecto del efecto que queda en el medio exterior. En la nota al pie de la sección § 122 al referirse a que cuando los gases pasan de un estado a otro habrá ganancia o pérdida de energía exterior, explica que esa energía extraña no introduce ninguna dificultad, puesto que siempre puede aplicarse para la producción de algún trabajo mecánico, como ser en la elevación o descenso de un peso (uno sólo) y como ese peso sólo cambia de posición, pero no de estado interno, no persisten en él modificaciones de ningún género.

El análisis del comportamiento de los gases ideales llevó a Planck a la afirmación de que si un sistema de tales gases pasa de un estado a otro por un procedimiento (aunque sea completamente desconocido) sin que en los demás cuerpos subsistan modificaciones, la entropía del sistema en el estado final no podrá nunca ser inferior a la primitiva y, por lo tanto, será mayor o, en el límite, igual a ésta. Esto es, la variación total experimentada por la entropía durante el proceso, será mayor o igual que cero. En el caso de ser mayor, los procesos serán irreversibles y cuando sean igual las transformaciones serán reversibles.

Planck afirmaba que no debe creerse que la entropía del gas solo tiene significado para los estados de equilibrio. En tanto que en una masa gaseosa que esté sufriendo una transformación cualquiera, se pueda admitir que toda porción de esa masa que sea lo suficientemente pequeña es homogénea y posee una temperatura determinada, se le puede atribuir una cierta entropía.

Planck extendió sus conclusiones sobre la entropía de los gases ideales a sustancias cualesquiera, con la salvedad de que no siempre puede conocerse la ecuación de estado de un cuerpo determinado.

Establecido el concepto de entropía para procesos reversibles e irreversibles llevados a cabo en cualquier tipo de sistema en equilibrio o no, Planck acometió con el enunciado del “Principio de Entropía”:

Jeder in der Natur stattfindende physikalische und chemische Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropieen sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper

*vergrößert wird. Im Grenzfall, für reversible Prozesse, bleibt jene Summe ungeändert. Dies ist der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.*²²⁵

[. . . Es] ist hier ausdrücklich zu betonen daß die hier gegebene Form [des zweiten Hauptsatzes] unter allen die einzige ist, welche sich ohne jede Beschränkung für jeden beliebige endlichen Prozeß aussprechen lässt, und dass es daher für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Maaß gibt als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie.²²⁶

De allí en más, Planck analizó la cuestión de si hay restricciones a la validez del Segundo Principio. En principio, él reconoció dos restricciones posibles. Una fue que el punto de partida de su argumento podía haber sido falso. Esto es, después de todo podría ser posible realizar un perpetuum mobile de segunda especie. La otra fue que podía haber un defecto lógico en su argumento. Planck descartó esta última posibilidad despreocupadamente con la frase *erweist sich beinäherer Untersuchung als unstichhaltig*.²²⁷ En cuanto a la primera opción, sólo la experiencia podía dar la respuesta final. Pero Planck tenía plena confianza. Predijo que en el futuro, los metafísicos le asignarán al principio de la entropía un estatus aún mayor que el resultado de un conjunto de hechos empíricos y lo reconocerán como una verdad *a priori*. La cita de Eddington en la Sección 2 – 1 confirma que Planck tenía razón sobre eso.

Una de las objeciones que se le formularon a Planck fue que, en su afán por generalizar, se contradujo notoriamente. En la sección 131, al referirse a la aplicación de la ecuación diferencial $dS = (dU + pV)/T$ dijo, correctamente, que la expresión para la entropía es aplicable para cambios de la temperatura y de volumen, pero no cuando varíe la masa y la composición química del sistema, *“denn von Änderungen dieser Art ist bei der Definition der Entropie nicht die Rede gewesen”*²²⁸. Una página más adelante, en la sección 132, extiende el Principio de la entropía a todas las transformaciones físicas y químicas. Siendo la entropía una variable termodinámica extensiva (tiene las dimensiones de energía por unidad de temperatura) su magnitud depende de la masa considerada, pero también depende de la naturaleza de las sustancias que forman el sistema. En las transformaciones químicas que se realizan en sistemas cerrados, si bien la masa total permanece constante, cambia la composición y, en muchos casos, la variación de las masas de las sustancias actuantes puede dar lugar a que la entropía disminuya, aún cuando la reacción sea espontánea. Así, por ejemplo, el hierro se oxida espontáneamente en presencia de oxígeno, sin embargo, la variación de entropía que acompañan a la síntesis de un mol de óxido de hierro III, en condiciones estándar, es negativa: $-274,9 \text{ kJ/K}$. También el magnesio se oxida espontáneamente y la síntesis de un mol de

²²⁵ “Todas las transformaciones físicas y químicas que ocurren en la Naturaleza proceden de tal manera que la suma de las entropías de todos los cuerpos que participan de alguna manera en el proceso es incrementada. En el caso límite, para procesos reversibles permanece invariable. Esta es la expresión más general de la segunda ley principal de la Teoría del Calor ...”. **Planck, M.**, (1897): „Vorlesungen...“, § 132.

²²⁶ Debe explícitamente resaltar que la formulación [de la Segunda Ley] dada aquí es la única que puede aplicarse sin limitación y que, por lo tanto, para la reversibilidad de un proceso no existe un criterio más general que la cuantía del aumento experimentada por la entropía”. **Planck, M.**, (1897): „Vorlesungen...“, § 134.

²²⁷ “resulta fútil después de un examen más detenido”

²²⁸ “Debido a que cambios de esa clase no fueron considerados en la definición de entropía”.

óxido de magnesio en condiciones estándar va acompañada por una disminución de entropía de $108,3 \text{ kJ/K}^{229}$.

Otra de las objeciones que se le plantean a Planck es que luego de establecer que el concepto de entropía es aplicable a sistemas fuera del equilibrio, la parte final de su libro está dedicada exclusivamente a las aplicaciones del Segundo Principio a sistemas en equilibrio. Sin embargo, esta objeción no es justificable ya que a fines del siglo XIX, ni Planck ni otros científicos tenían las herramientas teóricas para estudiar el comportamiento de los sistemas fuera de los estados de equilibrio. Debemos tener presente que recién a partir de 1945, en que Ilya Prigogine presentó el “teorema de la producción de entropía”, se comenzó a estudiar el comportamiento de los sistemas que están alejados de los estados de equilibrio (en rigor, no mucho, debido a todas las aproximaciones que están involucradas en este teorema).

Resumiendo, si bien la contribución de Planck a la Termodinámica es valiosa y encomiable, los enunciados que tanto buscó distan mucho de ser universales. Tanto la expansión adiabática contra el vacío como la fricción son procesos irreversibles. Pero son enunciados aplicables a casos puntuales. Afirmar que todas las transformaciones físicas y químicas que ocurren en la Naturaleza van acompañadas por un aumento de entropía implica desconocer que hay infinidad de procesos químicos naturales que conllevan una disminución de entropía, entre ellos muchas de las reacciones de formación de minerales a partir de soluciones de sus iones constituyentes²³⁰. Resulta sorprendente que en las 10 ediciones de su libro publicadas a lo largo de 69 años (más sus reimpressiones y traducciones) no se haya reparado la contradicción entre las limitaciones que Planck expuso en la Sección 131 y la generalización que enuncia en la Sección 132.

§ 3-8. El segundo principio en la visión de Gibbs

Ya hemos comentado que en “*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*”, Gibbs adhirió al enunciado de Clausius de 1867, colocándolo en el encabezado del artículo. En ese trabajo no se encuentra ningún enunciado formal propio del Segundo Principio aunque el mismo puede inferirse de los dos teoremas comentados en la Sección 2 – 10 según los cuales para el *equilibrio* de cualquier sistema aislado es necesario y suficiente que en todas las variaciones del estado del sistema *que no alteren su energía*, la variación de entropía sea o nula o negativa. Gibbs resumió esa condición necesaria y suficiente mediante la fórmula $(\delta\eta)_e \leq 0$, para luego demostrar que es equivalente a $(\delta\varepsilon)_\eta \geq 0$. Gibbs sostenía que su teorema resulta “una inferencia naturalmente sugerida por el in-

²²⁹ Las condiciones estándar son 1 bar y 298,16 K. Los datos están tomados de *NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, publicados en *J. Phys. And Chem. Referente Data*, 11, Supplement 2 (1982)

²³⁰ Así, por ejemplo, la formación de pirita (FeS_2) por precipitación de iones Fe^{2+} por soluciones que contienen ácido sulfhídrico, ocurre según $2 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeS}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$ La variación de entropía estándar para esa reacción es $-84,8 \text{ kJ/mol K}$ [Fuente: *NBS tables of chemical thermodynamic properties. J. Phys. And Chem. Referente Data*. 11, Supplement 2 (1982)]

cremento general de entropía que acompaña los cambios que ocurren en cualquier sistema material aislado” y lo explicaba mediante²³¹:

*“Let us suppose, in order to test the tenability of such a hypothesis, that a system may have the greatest entropy consistent with its energy without being in equilibrium. In such a case, changes in the state of the system must take place, but these will necessarily be such that the energy and the entropy will remain unchanged and the system will continue to satisfy the same condition, as initially, of having the greatest entropy consistent with its energy. Let us consider the change which takes place in any time so short that the change may be regarded as uniform in nature throughout that time. This time must be so chosen that the change does not take place in it infinitely slowly, which is always easy, as the change which we suppose to take place cannot be infinitely slow except at particular moments. Now no change whatever in the state of the system, which does not alter the value of the energy, and which commences with the same state in which the system was supposed at the commencement of the short time considered, will cause an increase of entropy. Hence, it will generally be possible by some slight variation in the circumstances of the case to make all changes in the state of the system like or nearly like that which is supposed actually to occur, and not involving a change of energy, to involve a necessary decrease of entropy which would render any, such change impossible.”*²³²

La justificación para esta inferencia es poco clara²³³. Pero no se entiende cómo se puede determinar el valor de la entropía máxima consistente con su energía si el sistema no está en equilibrio. Cuando un sistema no está en equilibrio, sus variables se van modificando hasta alcanzar el equilibrio. Si por ejemplo, en un instante dado en un estado de no equilibrio, se verifican dos temperaturas, ello indica que entre los puntos que se han medido hay infinitas temperaturas que se van modificando continuamente tendiendo a nivelarlas. Siendo la entropía función de la temperatura es

²³¹ Willard Gibbs, J., (1906): *On the Equilibrium...* Pág. 59

²³² Supongamos [...] que un sistema pueda tener la mayor entropía consistente con su energía sin estar en equilibrio. En tal caso deben ocurrir cambios en el estado del sistema, pero ellos deberán ser necesariamente tales que la energía y la entropía permanezcan invariables y el sistema continúe, como inicialmente, satisfaciendo la misma condición de tener la mayor entropía consistente con su energía. Consideremos el cambio que tiene lugar en un tiempo tan corto que su naturaleza puede ser considerado como uniforme a través de ese tiempo [...]. Ahora, ninguna modificación en el estado del sistema que no altere el valor de su energía y que comience con el mismo estado en el cual el sistema fue supuesto al inicio del pequeño intervalo considerado provocará un incremento de entropía. Luego, será generalmente posible, mediante alguna ligera variación en las circunstancias del caso, hacer todos los cambios iguales o casi iguales en el estado del sistema que se suponen que realmente ocurren y que no involucran un cambio de energía para involucrar una necesaria disminución de la entropía que tornaría a ese cambio imposible.

²³³ Su argumento de que el principio es una condición suficiente para el equilibrio contiene el siguiente pasaje:

Su argumento de que la condición (o en realidad la condición equivalente $(\delta U)_S \geq 0$) es necesaria se lee:

Cada vez que un sistema aislado permanece sin cambios, si hay una variación infinitesimal en su estado que pueda disminuir su energía [...] sin alterar su entropía [...] esta variación involucran cambios en el sistema que son obstaculizados por sus fuerzas pasivas o análogas resistencias al cambio. Ahora, como la modificación en el estado del sistema descripta disminuye su energía sin alterar su entropía, debe considerarse como teóricamente posible producir esa variación por algún proceso, quizás alguno muy indirecto, de modo de favorecer la modificación en cuestión, y que el equilibrio no pueda subsistir a menos que la variación sea impedida por fuerzas pasivas (Willard Gibbs J., *Ibid.*, Pág 61).

imposible cuantificar experimentalmente su valor y no hay manera de establecer cuál es el valor máximo. La imposibilidad de establecer valores de las variables termodinámicas en un sistema aislado que no está en equilibrio, hace que toda referencia a sus valores, sean meramente especulaciones metafísica. Sin embargo, la propuesta de Gibbs ha sido seguida por muchos autores contemporáneos y posteriores, entre ellos, Johann Diderik van der Waals y Philipp Abraham Kohnstamm²³⁴, Herbert B. Callen²³⁵ y Hans Adolf Buchdahl²³⁶.

El enunciado de Gibbs establece un criterio para alcanzar el equilibrio estable. Uffink²³⁷ interpreta este enunciado como un principio análogo al principio de mínima acción. Así mientras que el principio de Hamilton considera que en Mecánica los únicos cambios espontáneos posibles son aquellos que tienden al equilibrio mecánico, el principio de Gibbs establece que sólo son posibles aquellos cambios termodinámicos que tienden a un equilibrio termodinámico estable dado por las ecuaciones arriba expresadas.

Además de establecer los casos en los que los estados de equilibrio concebibles son estables, el principio de Gibbs tiene una restricción adicional: ¿se aplica a sistemas aislados!²³⁸, en el sentido que no pueden intercambiar ni materia ni energía, en ninguna de sus formas, y no sólo a sistemas aislados adiabáticamente. Además, no contiene información acerca de la evolución temporal de las transformaciones ni sobre la dirección de los procesos naturales. Si bien Gibbs, colocó como encabezado el enunciado de Clausius, de su principio no se puede deducir la tendencia hacia el aumento de entropía.²³⁹

En la propuesta de Gibbs, se pone más énfasis en la descripción de los estados estables de equilibrio que en los procesos que llevan de un estado de equilibrio a otro. Por ello la teoría resultante se llamó a veces “Termostática”.²⁴⁰

Un de los grandes méritos de Gibbs es haber desarrollado un tratamiento estadístico de la Mecánica que permite una reinterpretación de las leyes de la Termodinámica.

²³⁴ **Van der Waals, J. D. - Kohnstamm, P. A., (1927):** *Lehrbuch der Thermostatik*, J.A. Barth, Leipzig.

²³⁵ **Callen, H.B., (1985):** *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.

²³⁶ **Buchdahl, H. A., (1966):** *The Concepts of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.

²³⁷ **Uffink, J., (2001):** “Bluff your way in the second law of Thermodynamics”, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, **32**, Pág. 344.

²³⁸ Para que en un sistema aislado ocurra una transformación que lo lleve al equilibrio, el estado inicial debe ser de desequilibrio. En este tipo de estados no siempre la temperatura tiene el mismo valor numérico en todos sus puntos, tampoco la presión o la composición suele ser uniformes, por lo que en la mayoría de los casos resultará imposible evaluar las variaciones de las coordenadas termodinámicas con lo que la afirmación de Giba se torna imposible de corroborar.

²³⁹ Gibbs propuso otra formulación de su principio que afirmó que era equivalente. Esta afirmación era el principio de mínima energía, diciendo que en toda variación que deja inalterada la entropía de un sistema, la variación de energía debe ser positiva o nula: $(\delta U)_S \geq 0$. Esto no expresa una tendencia en la Naturaleza hacia la disminución de la energía sino una relación con la variación de entropía.

²⁴⁰ De allí el nombre del libro de Van der Waals y Kohnstamm de 1927.

El método de Boltzmann, si bien constituyó un avance en su época, tiene una restricción importante: *sólo es aplicable a sistemas en los cuales las partículas no interactúen entre sí*, con lo que virtualmente sólo es aplicable a gases que se comporten idealmente, ya que en ese caso, esos sistemas consisten en un gran número de constituyentes idénticos con energías “propias”. El método de Boltzmann no puede aplicarse a sólidos o a líquidos, ya que en estos modos de agregación la interacción de una partícula con las partículas vecinas es tan fuerte que es imposible dividir mentalmente la energía entre ellas.

En cambio, el método de Gibbs consiste en una aplicación diferente de los mismos resultados matemáticos del método de Boltzmann y es aplicable, en forma general, a la casi totalidad de los sistemas termodinámicos. Consiste en imaginar mentalmente la existencia de un conjunto (“*ensemble*”) enormemente grande de N sistemas similares al sistema en estudio el cual es el promedio estadístico de esos N sistemas.

Mucho se ha discutido si mediante el método de Gibbs se logra una reducción de la Termodinámica a la Mecánica Estadística. El mismo Gibbs fue cauteloso en ese aspecto tal como hemos puntualizado en la sección 2 – 10. La reducción es naturalmente tentadora ya que la Mecánica Estadística tiene un campo de aplicación más amplio (puede emplearse para estudiar el movimiento browniano, las fluctuaciones, ciertos procesos alejados del equilibrio, y otros temas en los que la Termodinámica no es aplicable) pero, por sobre todo, por tomar en cuenta el conocimiento de la estructura de la materia algo sobre lo que la Termodinámica se declara agnóstica. El conocimiento de la naturaleza y comportamiento de las partículas últimas provee explicaciones más profundas acerca del comportamiento macroscópico de la materia.

Es bastante difícil establecer si la Termodinámica es reducida por la Mecánica Estadística sin definir antes en qué consiste el reduccionismo. Este tema escapa al contenido de nuestro estudio. Sin embargo podemos comentar que entre las diversas concepciones reduccionistas se encuentra la positivista cuya formulación más famosa fue dada Kemeny y Oppenheim²⁴¹. Según estos autores, una teoría A se reduce a la teoría B si B genera todas las consecuencias observables de A y, además, B es, en cierto aspecto, superior (tiene, por ejemplo, un dominio más grande de aplicabilidad). El hecho que B deba ser superior (tener más “poder sistemático”) se agrega para introducir una asimetría entre A y B. El énfasis en la parte observable de las teorías es, por supuesto, típico de la tradición positivista y no sorprende que escritores posteriores hayan sentido que también deben conectarse partes no observables de las teorías, ya sea a causa de ideas intuitivas sobre la reducción, o de ejemplos de casos exitosos de reducción de teorías, o de un escepticismo general acerca de que las teorías pueden ser divididas en partes observacionales y teóricas.

En 1961, Ernst Nagel²⁴² afirmó que la reducción de la Termodinámica a la Mecánica Estadística constituye “un caso paradigmático de reducción”. Para ello se basó sobre la deducción de la ley de los gases ideales. Pero si bien para un gas que se comporta idealmente la relación termodinámica $E = \frac{3}{2} pV$ puede derivarse de la Mecánica Estadística, incluso de varias maneras, el significado e

²⁴¹ **Kemeny, J. - Oppenheim, P., (1956).** “On Reduction”, *Philosophical Studies*, 7, Págs. 10 – 19.

²⁴² **Nagel, E., (1961):** *The Structure of Science. Problems in the Logic of Scientific Explanation*, Routledge & Kegan Paul, London.

implicación de semejante derivación no son directos, sino que dependen del significado exacto de los símbolos que aparecen en la fórmula. En los tratamientos mecánicos estadísticos usuales, “ E ” de la fórmula anterior es un ensamble promedio de una función de la fase (el hamiltoniano) y el significado de la fórmula dependerá de la interpretación de "ensamble". Si, por ejemplo, los ensambles se construyen como colecciones de sistemas idénticamente preparados, E se refiere al valor esperado de la energía en esta colección. El tema es que esto es diferente del significado del símbolo E en la lectura termodinámica de la misma fórmula. Así, aunque una fórmula puede derivarse de Mecánica Estadística expresando "la energía de un gas ideal es proporcional a su presión y volumen", el significado preciso de semejante enunciado difiere de su contraparte termodinámica. Más aún, se ha usado la teoría cinética para dar una de las “definiciones” de temperatura absoluta. Pero afirmar que existe una proporcionalidad directa entre el valor esperado de la energía cinética de un gas ideal (monoatómico) y su temperatura absoluta no implica que exista la misma proporcionalidad con gases ideales de atomicidad mayor o con gases reales y mucho menos con materiales en fases condensadas.

El concepto de temperatura constituye un problema mayor para la afirmación de la reducción de la Termodinámica a la Mecánica Estadística ya que hay varias magnitudes diferentes que surgen de esta última que son contrapartes del sentido que se le da a la temperatura en la Termodinámica. Además de la energía cinética promediada sobre todas las partículas de un gas (ideal y monoatómico), las magnitudes propuestas pueden ser parámetros en una distribución de probabilidad (β en un ensamble canónico) o estimadores de parámetros de probabilidad. De este modo, es difícil señalar una sola cantidad que pueda identificarse con la temperatura termodinámica. Pero para una visión positivista de la reducción esa necesidad no preocupa, con tal que esté claro cómo pueden compararse las predicciones empíricas de la Termodinámica que involucran temperatura, y las predicciones empíricas de la Mecánica Estadística que involucra las diversas cantidades análogas a la temperatura. Así, desde el punto de vista positivista, para reproducir los éxitos empíricos de Termodinámica no es necesario señalar una sola magnitud en la Mecánica Estadística que juegue el papel de la temperatura en todos los contextos.

Van Lith²⁴³ ha intentado demostrar que hay varios problemas que prohíben una demostración directa de una reducción exitosa y propone un criterio más débil: el criterio de reproducción. Este criterio deja abierta la posibilidad de que ambas teorías puedan contradecirse en ciertos puntos no obstante que la Mecánica Estadística explica los éxitos empíricos de la Termodinámica. Así, por ejemplo, un cierto fenómeno (como que el agua de una taza se congele a temperatura ambiente) tiene según la Mecánica Estadística cierta probabilidad de ocurrencia mientras que para la Termodinámica es imposible que se produzca. El criterio de reproducción no requiere ninguna identificación estricta de las magnitudes para dar una explicación del éxito de la teoría reproducida en términos de la teoría reproductora. Con tal que estén claras las conexiones de ambas teorías con los datos empíricos, no se necesita que existan relaciones de identidad completas entre los términos de las teorías para comparar sus consecuencias empíricas. De este modo, mientras que la entropía o la temperatura tienen concepciones diferentes en ambas teorías esto no preocupa usando el criterio de

²⁴³ van Lith, J. H., (2001): *Stir in Stillness. A Study in the Foundations of Equilibrium Statistical Mechanics*, Universal Press, Veenendaal, Capítulo II

reproducción, lo único que se requiere es que quede claro cómo pueden compararse las predicciones empíricas de la Termodinámica que involucran la entropía o la temperatura, y las predicciones empíricas de la Mecánica Estadística que involucra las diversas magnitudes análogas a la entropía o a la temperatura. Notemos que dando simplemente reglas que establecen las relaciones termodinámicas por un procedimiento de "caja negra" se habría cumplido el criterio de reproducción, pero no sería suficiente desde el punto de vista explicativo. Este es aún hoy el intento de la Mecánica Estadística: proporcionar, en términos micromecánicos, las explicaciones científicas de fenómenos térmicos. Para una discusión más detallada de este tema sugerimos consultar los artículos de Craig Callender²⁴⁴, Dennis Dieks y Henk de Regt²⁴⁵ y Lawrence Sklar²⁴⁶.

Los trabajos de Gibbs tienen méritos suficientes como para que hasta hoy en día se lo considere en padre de la Termodinámica Química y el fundador de la Termodinámica Estadística Moderna. Sin embargo, sus teoremas referidos a la disminución de entropía en sistemas en los la energía no varía o en el aumento de energía en procesos isentrópicos no pueden considerarse “una inferencia naturalmente sugerida por el incremento general de entropía que acompaña los cambios que ocurren en cualquier sistema material aislado”. Ya hemos aclarado que la Termodinámica se ocupa de cambios que van de un estado de equilibrio a otro, ya sea en forma reversible o irreversible. Por lo tanto, si un sistema está en equilibrio y aislado, en él no ocurrirá ningún cambio por lo que afirmar que su entropía no puede disminuir tiene el mismo valor de verdad que afirmar que no puede aumentar.

§ 3 – 9. La formulación matemática de Carathéodory

Ya hemos mencionado que Constantin Carathéodory fue el primer científico que intentó resumir el Segundo Principio mediante una formulación matemática. En 1909, publicó una nueva versión del Segundo Principio²⁴⁷. En la introducción de su trabajo escribió:

Zu den bemerkenswertesten Ergebnissen der Forschung des letzten Jahrhunderts über Thermodynamik muß wohl die Erkenntnis gezählt werden, daß sich diese Disziplin frei von jeder Hypothese begründen läßt, die man nicht experimentell verifizieren kann. Der Standpunkt, auf welchen sieb die meisten Autoren seit fünfzig Jahren nach den großen Entdeckungen von R. Mayer, den Messungen von Joule und den grundlegenden Arbeiten von Clausius und von W. Thomson stellen, ist etwa folgender:

²⁴⁴ Callender, C., (1999): “Reducing Thermodynamics to Statistical Mechanics: the Case of Entropy”. *Journal of Philosophy*, **96**(7), Págs. 348 – 373.

²⁴⁵ Dieks, D.G.B.J. - de Regt, H.W., (1998): “Reduction and Understanding”, *Foundations of Science*, **3**(1), Págs. 45 – 59.

²⁴⁶ Sklar, L. (1999): “The Reduction(?) of Thermodynamics to Statistical Mechanics”, *Philosophical Studies*, **95**, Págs. 187 – 202.

²⁴⁷ Carathéodory, C. “Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik” *Math. Ann.* (Berlin) **67**, 355 – 386 (1909).

Es gibt eine physikalische Größe, die mit den mechanischen Größen (Masse, Kraft, Druck usw.) nicht identisch ist, deren Änderungen man durch kalorimetrische Messungen bestimmen kann und die man Wärmenennt. Die Wärme hat die Eigenschaft, unter gewissen Umständen mit gewöhnlicher mechanischer Arbeit vergleichbar zu sein, und geht ferner, wenn zwei Körper von verschiedener Temperatur sich berühren, immer vom wärmeren zum kälteren über, aber nie umgekehrt.

Obgleich nun über das Wesen der Wärme keine anderen Voraussetzungen gemacht wurden, konnte eine Theorie aufgebaut werden, die sämtlichen Resultaten der Erfahrung gerecht wird. Das Verständnis dieser Theorie wurde später durch die Einführung eines neuen Begriffes erleichtert, dessen Wichtigkeit für die ganze Physik sich allmählich herausgestellt hatte, der Energie. Diese physikalische Größe hat die Eigenschaft, nur von dem augenblicklichen Zustande der verschiedenen betrachteten Substanzen abzuhängen, ein Vorzug, der der Wärme nicht zukam.

*Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie gestaltete sich jetzt zu einer **Definition der Energie** und besagte, daß diese Größe in jedem konkreten Falle mit Hilfe von mechanischen und kalorimetrischen Messungen bestimmt werden kann.*

*Nun haben aber verschiedene Autoren schon bemerkt, daß diese Auffassung eine Überbestimmtheit in sich birgt. **Man kann die ganze Theorie ableiten, ohne die Existenz einer von den gewöhnlichen mechanischen Größen abweichenden physikalischen Größe, der Wärme, vorauszusetzen.***²⁴⁸

A continuación Carathéodory comentó que si bien hay muchas maneras de describir una teoría física, él eligió una *disposición de las conclusiones que difieren lo menos posible de las pruebas*

²⁴⁸ La proposición de que la disciplina Termodinámica puede ser justificada sin recurrir a ninguna hipótesis que no pueda ser verificada experimentalmente debe ser considerada como uno de los resultados más notables de la investigación que se ha logrado durante el siglo pasado. El punto de vista adoptado por la mayoría de los autores que participaron en los últimos cincuenta años — esto es, después del gran descubrimiento de R. Mayer — las mediciones de Joule y el trabajo fundamental de Clausius y W. Thomson es, esencialmente, el siguiente:

Existe una cantidad física llamada calor que no se identifica con las cantidades mecánicas (masa, fuerza, presión, etc.) y cuyas variaciones pueden ser determinadas por mediciones calorimétricas. En ciertas circunstancias el calor tiene la propiedad de que se torna equivalente al trabajo mecánico ordinario. Además, cuando dos cuerpos que están a diferentes temperaturas se ponen en contacto, el calor siempre pasa del más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta.

A pesar de que no se han hecho otras suposiciones respecto de la naturaleza del calor, fue posible construir una teoría cuyos resultados están siempre de acuerdo con la experiencia. La comprensión de esta teoría fue posteriormente facilitada por la introducción de una nueva cantidad, la energía, cuya importancia para toda la física se fue revelando lentamente con el transcurso del tiempo. Esta cantidad física tiene la propiedad de depender solamente del estado instantáneo de las diversas sustancias bajo consideración. Esta es una ventaja no compartida por el calor.

La Primera ley de la termodinámica se ha transformado en una definición de la energía y establece que esta cantidad puede ser siempre determinada con la ayuda de mediciones mecánicas y calorimétricas.

Ahora, algunos autores ya han informado que tal proposición esconde un elemento concluyente²⁴⁸. Es posible desarrollar completamente la teoría sin suponer la existencia del calor, esto es, de una cantidad que es de naturaleza diferente a las cantidades mecánicas usuales. *Ídem.* pp. 355 - 356.

clásicas. En ese aspecto, el sentido físico que le dio a su versión del Segundo Principio es muy similar a la concepción de Planck:

*Ich habe eine Anordnung der Schlüsse gewählt, die möglichst wenig von den klassischen Beweisen abweicht und zugleich den Parallelismus erkennen läßt, der notwendig zwischen den Behauptungen der Theorie und den Bildern, welche die wirklich ausgeführten Messungen liefern, existieren muß.*²⁴⁹

Si bien el propósito de Carathéodory era presentar la estructura matemática de la Termodinámica, el sentido físico que él le dio a su versión del Segundo Principio fue similar a la concepción de Planck. El mismo lo reconoció al afirmar:

Für das Axiom des zweiten Hauptsatzes habe ich eine Definition gewählt, die der Planckschen sehr verwandt ist-, nur mußte letztere in geeigneter Weise modifiziert werden, um die Tatsache zu berücksichtigen,

*Die Bedingungen, unter welchen eine adiabatische Zustandsänderung reversibel ist, oder vielmehr ein System hinreichender Bedingungen, damit dies der Fall sei, habe ich ausführlich untersucht. So kam ich zu der Definition von gewissen thermodynamischen Systemen, die man „einfach“ nennen kann, weil sie sich genau so behandeln lassen wie die einfachsten Systeme, die in der Thermodynamik bekannt sind.*²⁵⁰

A pesar de ello, su propuesta no suscitó mucha adhesión, inclusive fue rechazada por el propio Planck.

Al encarar el tratamiento de los Principios de la Termodinámica, una de las novedades que introdujo Carathéodory fue usar el concepto de “*temperatura empírica*”, sobre la base de los resultados observables que al poner en contacto dos (o más) cuerpos que están a temperaturas distintas, las partes tienden a alcanzar un valor térmico de equilibrio. Años más tarde, este principio empírico, fue bautizado, por Ralph H. Fowler, como el Principio Cero de la Termodinámica.

Para caracterizar el estado Γ de un sistema termodinámico, inicialmente utilizó un diagrama de Clapeyron, $\Gamma = f(p, V)$, donde cada punto del diagrama representa un estado termodinámico particular de ese sistema. Lo presentó de esta manera pues quería evitar que aparezca la temperatura como

²⁴⁹ He examinado en detalle las condiciones bajo las cuales un proceso adiabático se vuelve reversible o, más precisamente, un conjunto de condiciones suficientes para que eso sea así. De esta manera, he llegado a la definición de ciertos sistemas termodinámicos que pueden ser llamados “simples” porque pueden ser tratados de la misma manera que los sistemas más simples que se conocen en la termodinámica. *Ídem.* p. 356.

²⁵⁰ En lo que concierne al segundo Principio, he elegido una definición que está estrechamente vinculada a la de Planck, sin embargo, esta última ha sido modificada apropiadamente a fin de tomar en cuenta que los conceptos de calor y cantidad de calor que no han sido todavía definidos.

He examinado en detalle las condiciones bajo las cuales un proceso adiabático se vuelve reversible o, más precisamente, un conjunto de condiciones suficientes para que eso sea así. De esta manera, he llegado a la definición de ciertos sistemas termodinámicos que pueden ser llamados “simples” porque pueden ser tratados de la misma manera que los sistemas más simples que se conocen en la Termodinámica. *Ídem.* p. 357.

una coordenada termodinámica antes de haberla definido. En cuanto a las variables o coordenadas termodinámicas, hizo una distinción entre dos clases: las que llamó *coordenadas térmicas*”, vinculadas a la temperatura del sistema y *coordenadas de deformación* a las que están relacionadas con las variaciones del volumen de un sistema. Así, la energía interna, la entalpía, la entropía, eran, para Carathéodory, coordenadas térmicas, a la masa o la presión, las consideraba coordenada de deformación. Si bien, ambos tipos de coordenadas suelen estar interrelacionadas y el estado termodinámico del sistema se especifica por ambos tipos de coordenadas, él eligió para su representación, solamente coordenada de deformación: presión y volumen.

Para describir las características de las coordenadas térmicas, Carathéodory hizo suyas las mismas suposiciones que las adoptadas por Gibbs en la primer parte de “*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*”.

Siguiendo también a Gibbs²⁵¹, postuló que existen sistemas S que, cuando se encuentran en equilibrio, consisten en un número finito α de partes homogéneas líquidas o gaseosas, — las “fases”

$$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$$

También consideró despreciables todas las fuerzas que actúan a distancias, como la gravitatoria o la electromagnética, así como las fuerzas de capilaridad.

De esta manera, los sistemas S quedan *definidos* cuando se le asocian ciertas propiedades de modo tal que los caracterizan completamente.

A cada fase ϕ_i de un sistema, Carathéodory le asoció dos clases de propiedades: las características que definen la composición química de ϕ_i y los *valores numéricos* que se obtienen con la ayuda de *mediciones*. Esos números representan las siguientes cantidades:

- a. el volumen total V_i de la fase ϕ_i
- b. la presión p_i ejercida sobre los cuerpos contiguos por la fase considerada.
- c. Las cantidades

$$m_{1i}, m_{2i}, \dots, m_{\beta i}$$

de las diversas sustancias que existen en cada unidad de volumen de ϕ_i . Por ejemplo, si una fase ϕ_1 consiste en una solución de sal común en agua, supuso que el estado determinado de equilibrio de esta fase está completamente definido con la ayuda de los números V_1, p_1 y una ecuación simbólica tal como



De modo que todas las fases quedan completamente caracterizadas por ecuaciones simbólicas como la (1) y por un conjunto de números

²⁵¹ Loc. Cit. P. 62.

$$V_i, p_i, m_{\kappa i} \quad i = 1, 2, \dots, \alpha \quad \kappa = 1, 2, \dots, \beta \quad (2)$$

Para caracterizar completamente el estado del sistema, se deben tomar en cuenta las propiedades de S que surgen como resultado del contacto de las fases entre ellas, por un lado y de las fases con las paredes del recipiente que las contiene por el otro. Para omitir la interacción con las paredes que separan las fases, las supuso de masa tan pequeña como para que esa interacción sea despreciable.

Las propiedades físicas de las paredes de los recipientes que contienen una o más fases, se presentan de varias maneras.

Supone que si un recipiente Γ , en reposo, que contiene al sistema en el cual las fases están en equilibrio y mediante el cual los valores numéricos (2) se mantienen constantes cuando se producen modificaciones en el medio exterior que no cambian el contorno, tal recinto se llamará *adiabático* y las fases encerradas en él las designó como *adiabáticamente aisladas*.

Un recipiente Γ de esta clase puede tener, por ejemplo, la propiedad de que las fases

Si se mantienen en contacto dos fases ϕ_1 y ϕ_2 a través de una pared adiabática rígida, tal contacto no impone una ecuación restrictiva entre $V_1, p_1, m_{\kappa 1}$ y $V_2, p_2, m_{\kappa 2}$; por lo que a ambos lados de la pared pueden coexistir dos estados arbitrarios de equilibrios de dos fases de S . En el caso de otras paredes rígidas, el equilibrio puede existir solo bajo la condición de que se satisfagan una o más relaciones de la forma

$$F(V_1, p_1, m_{\kappa 1}; V_2, p_2, m_{\kappa 2}) = 0 \quad (3)$$

Entonces, se dice que la pared es *permeable*. Una pared puede ser sólo permeable al “calor” o, además, a otras sustancias químicas con las cuales entre en contacto. En cada caso particular, es necesario *definir* qué significan las diversas expresiones usadas. Esto se hace *experimentalmente* estableciendo la forma de una ecuación de restricción del tipo (3) que describa las propiedades termodinámicas de la pared considerada. Cuando las paredes son, además, deformables, es necesario agregar la condición de que la presión es la misma sobre ambas caras.

Cuando dos fases ϕ_1 y ϕ_2 se mantienen en contacto en ausencia de una pared, las condiciones (3) para el equilibrio continúan siendo aplicables.

Luego Carathéodoy denotó los valores numéricos (2) de manera uniforme mediante

$$c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda} \quad (4)$$

de modo que, para asegurar la existencia de equilibrio, ellas deber satisfacer un número de ecuaciones mutuamente independientes

$$F_1(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) = 0$$

$$F_2(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) = 0 \quad (5)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$F_\lambda(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) = 0$$

y consideró que se puede establecer, experimentalmente, los estados de equilibrio para cada combinación de los números (4) que satisfagan las condiciones (5).

A continuación dió la siguiente definición:

Definición I:

*Zwei Systeme S und S' sollen "äquivalent" genannt werden, wenn eine einendeutige Beziehung zwischen ihren Phasen im Sinne der Gleichung (1) besteht und wenn ferner die einander entsprechenden Koeffizienten C_1, c_i' denselben oder mathematisch äquivalenten Bedingungen (5) unterworfen sein müssen, damit Gleichgewicht möglich sei.*²⁵²

Al aumentar el sistema de ecuaciones (5) en $(n + 1)$ ecuaciones de la forma

$$\begin{aligned} G_0(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= x_0 \\ G_1(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= x_1 \\ &\dots\dots\dots \\ G_r(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= x_n \end{aligned} \quad (6)$$

Donde las funciones G_i se han elegido de manera tal que exista una relación uno a uno entre los posibles conjuntos de números

$$c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}$$

y los correspondientes valores

$$x_0, x_1, \dots, x_n$$

es necesario (pero no suficiente) que el jacobiano

$$\frac{\partial(G_0, G_1, \dots, G_n; F_1, F_2, \dots, F_\lambda)}{\partial(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda})}$$

²⁵² Dos sistemas S y S' se llaman "equivalentes" cuando existen entre ellos relaciones uno a uno entre sus fases en el sentido de la ecuación (1) y, además, para asegurar el equilibrio cuando los correspondientes coeficientes c_i y c_i' están sujetos a las mismas (o equivalentes) condiciones (5). "Untersuchungen ...", p. 360.

no debe anularse para ningún valor de c_i ²⁵³. Si se cumple esto, se torna posible resolver el sistema de las ecuaciones (5) y (6) para las c_i y se pueden considerar a las c_i como funciones

$$c_i = c_i(x_0, x_1, \dots, x_n) \quad (7)$$

que transforma el sistema de ecuaciones en identidades cuando se sustituye en (5).

La existencia de relaciones uno a uno entre los varios estados de equilibrios posibles de S y el conjunto de valores

$$x_0, x_1, \dots, x_n \quad (8)$$

suministran una herramienta analítica que puede ser usada para comparar los estados de equilibrio entre sí y representarlos con la ayuda de las “coordenadas generalizadas” de manera análoga a la que se emplea en Mecánica.

A cada conjunto de valores (8) le corresponde lo que se llama un “estado” del sistema S . En lo que concierne a los números x_i , introdujo para ellos el término “variables de estado”

Luego consideró a las variables de estado como coordenadas cartesianas en un espacio de $(n+1)$ dimensiones en el cual, para cada estado de S , le corresponde un punto en el espacio multidimensional y el conjunto de los estados de equilibrio posibles queda singularmente delimitado sobre un cierto dominio G de este espacio.

Esto lo resume al establecer:

Definición II.

*Zur Charakterisierung der Gleichgewichtslagen eines Systems kommen ausschließlich die Zustandskoordinaten (8) in Betracht und zwei äquivalente Systeme, für welche diese Größen übereinstimmen, sollen vom Standpunkte der Thermodynamik identische Gegenstände sein.*²⁵⁴

Luego consideró “procesos” llevados a cabo por el sistema S , esto es, transiciones de un *estado de equilibrio a otro*. Al igual que los estados de equilibrio, los procesos se caracterizan por ciertas propiedades que constituyen las variables de estado de los estados de equilibrio inicial y final. Pero se debe incluir una cantidad adicional que está asociada con todo proceso y que se llama “trabajo externo”²⁵⁵. Supuso que esta cantidad, a la que denotó con A , es producida enteramente por la de-

²⁵³ El hecho que el determinante funcional no se anule, simplemente garantiza la existencia de una relación uno a uno entre c y κ , en las vecindades de cada punto particular esto no nos asegura que los dominios sobre los x no se superpongan.

²⁵⁴ A fin de poder caracterizar a los estados de equilibrio de un sistema es necesario considerar solamente las variables de estado (8). Desde el punto de vista de la Termodinámica, dos sistemas equivalentes para las cuales esas cantidades asumen valores idénticos, representan objetos idénticos. "*Untersuchungen ...*" Página 362.

²⁵⁵ Aunque en Mecánica se llama “trabajo interno”.

formación del contorno *externo* de S ²⁵⁶. Este trabajo es idéntico al trabajo mecánico llevado a cabo por las fuerzas ejercidas por S sobre los cuerpos externos (los que están en contacto con S), por lo que A puede ser medido también con la ayuda de dispositivos mecánicos apropiados.

Finalmente, a cada proceso le asoció una propiedad más. Si durante un proceso el sistema S se mantiene adiabáticamente aislado todo el tiempo, a ese proceso *adiabático* se lo llama *adiabático*.

Sobre estas bases, Carathéodory llegó a la siguiente definición:

Definición III.

*Jede Zustandsänderung wird durch die Koordinaten des Anfangs- und die des Endzustandes, durch die von ihr geleistete äußere Arbeit und durch die Angabe, ob sie adiabatisch ist oder nicht, charakterisiert.*²⁵⁷

Una vez definidos esos conceptos. Carathéodory propone dos *axiomas*, es decir, generalizaciones que se aceptan como verdaderas pero cuyas consecuencias se pueden probar mediante la experiencia. Estos dos axiomas que son mutuamente independientes.

El primer axioma es la fórmula que utiliza Carathéodory para enunciar el Primer principio de la Termodinámica:

Axioma I.

Jeder Phase ϕ_i eines Systemes S ist im Gleichgewicht eine Funktion ϵ_i der Größen (2)

$$V_i, p_i, m_{\kappa i}$$

zugeordnet, die dem Gesamtvolumen V_i dieser Phase proportional ist und die innere Energie dieser Phase heißt.

Die Summe

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_\alpha$$

über die Gesamtheit der Phasen erstreckt, heißt die innere Energie des Systems.

Bei jeder adiabatischen Zustandsänderung ist die um die äußere Arbeit A vermehrte Energieänderung gleich Null; also in Zeichen, wenn man mit ϵ_i und ϵ_f den Anfangs- und den Endwert der Energie bezeichnet:

$$\epsilon_f - \epsilon_i + A = 0 \quad (9) \quad ^{258}$$

²⁵⁶ Esto es una consecuencia del hecho que ignoramos las fuerzas que actúan a distancia.

²⁵⁷ Todo proceso se caracteriza por las variables de estado de los estados inicial y final, por el trabajo externo realizado por él y por la indicación de si es adiabático o no. "Untersuchungen ..." Página 362.

El Segundo Principio, tal como lo presenta Carathéodory, tiene una expresión totalmente diferente a los enunciados previamente. Él descubrió que al llevar a cabo cualquier proceso adiabático que comienza con un dado estado inicial no es posible alcanzar ciertos estados finales y que tales estados finales “*inaccesibles*” pueden encontrarse en cualquier vecindad próxima del estado inicial considerado. Como las mediciones físicas nunca pueden realizarse con absoluta exactitud, cuando cierto punto del diagrama de estado es excluido por “inaccesible”, se requiere que lo mismo sea cierto para una pequeña región que rodea al punto, siendo la extensión de esa región una función de la precisión experimental. Por ello enunció

Axioma II.

*In jeder beliebigen Umgebung eines willkürlich vorgeschriebenen Anfangszustandes gibt es Zustände, die durch adiabatische Zustandsänderungen nicht beliebig approximiert werden können.*²⁵⁹

Sobre la base de estos dos axiomas, Carathéodory muestra cómo es posible determinar la energía interna de cada sistema y, simultáneamente, descubrir las propiedades generales de la función energía interna ϵ .

La posibilidad de alcanzar un estado s_f a partir de un estado s_i mediante un proceso adiabático se llama “*accesibilidad adiabática*” y utilizando la notación de Lieb e Yngvason²⁶⁰ se expresa mediante $s_i \prec s_f$ ²⁶¹.

Luego de establecer sus axiomas, Carathéodory se ocupa de lo que él llamó *sistemas simples*, para los cuales es relativamente sencillo encontrar los valores de sus energías internas. Para ello afirma que hay que combinar la fase del sistema simple elegido, por ejemplo ϕ_1 , con varias fases cuyas energías han sido determinadas previamente, de acuerdo con el Axioma I, y aplicar la ecuación

$$\epsilon_1 = \epsilon - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \dots - \epsilon_\alpha$$

Para los “sistemas simples” todos los parámetros de estado de S , *excepto uno*, deben depender del contorno externo del sistema — a cuyas coordenadas las llamó *variables de deformación*. De

²⁵⁸ A toda fase ϕ_i de un sistema S se le puede asociar una función ϵ_i de las cantidades (2) $V_i, p_i, m_{\kappa i}$ que es proporcional al volumen total V_i de la fase y que se llama su energía interna. La suma $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_\alpha$, extendida sobre todas las fases, se llama la energía interna de todo el sistema. Durante un proceso adiabático, la suma del trabajo A y la variación de la energía interna se anula. Denotando a las energías internas inicial y final por ϵ_i y ϵ_f , respectivamente, podemos escribir esto como $\epsilon_f - \epsilon_i + A = 0$ (9). “*Untersuchungen ...*”, p. 363.

²⁵⁹ En todo vecindario arbitrariamente próximo a un estado inicial dado existen estados a los cuales no se puede acceder con aproximación arbitraria mediante procesos adiabáticos. *Idem.*, p.363.

²⁶⁰ Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics”. *Physics Reports* 310, 1- 96.

²⁶¹ Esta notación sugiere que la relación tiene cierta clase de orden. Y ciertamente dando a su interpretación física tal suposición sería muy natural. Pero Carathéodory no enuncia ni se atiene a esa suposición en ningún lugar de su publicación.

acuerdo con la ecuación (5) veremos que sólo pueden contener parámetros de estado $V_1, V_2, \dots, V_\alpha$, y de las respectivas presiones. Es decir, se debe cumplir

$$F(V_1, p_1, \dots, V_\alpha, p_\alpha) = 0$$

Cuando un sistema simple S efectúa un proceso adiabático a partir de un estado inicial dado y , además se conoce el contorno final que adquiere el sistema y el trabajo realizado, el estado final se puede determinar gracias a la primera propiedad de los sistemas simples. En efecto, se podrá escribir

$$\varepsilon_f - \varepsilon_i + A = 0 \quad (9)$$

siempre y cuando se conozca el trabajo externo A involucrado. Pero, en los procesos adiabáticos, ese trabajo externo A , no siempre surge del conocimiento de los contornos inicial y final del sistema. Así es posible efectuar procesos adiabáticos que lleven a un sistema desde un mismo estado inicial a un mismo estado final y que estarán caracterizados por cantidades diferentes de trabajo efectuado. Por ejemplo, si un gas está encerrado en un cilindro adiabático provisto de un pistón, el trabajo realizado por el pistón dependerá de la velocidad con que el pistón se retira, aún cuando la expansión volumétrica tenga el mismo valor en todos los casos. Esta suposición lo llevó a la conclusión de que la energía ε , considerada como una función de las variables de estado x_i , debe contener una variable que sea independiente del contorno de S . Por ello denotó a esta variable de estado con x_0 y reservó los símbolos x_1, \dots, x_n para las variables de deformación del sistema.

Para encontrar todos los valores de A posibles cuando el sistema efectúa un proceso que lo lleva de un estado inicial dado a un estado final, supuso que todos los estados por lo que atraviesa el sistema en esa transformación ser considerados como un conjunto de puntos sobre una línea y propuso una tercera propiedad de los sistemas simples: en este conjunto todos los puntos están *conectados* en un intervalo finito. Con la ayuda de esta propiedad, se sigue de la ecuación (9), que todos los valores posibles de x_0 también forman un conjunto de puntos conectados bajo las mismas circunstancias, al menos cuando el rango de valores de las variables de estado está restringido a un cierto vecindario del estado inicial.

En este punto de su razonamiento, Carathéodory hizo intervenir a la variable *tiempo* en las transformaciones termodinámicas. En efecto escribió:

Man kann aber noch mehr: nämlich die Gestaltsänderung des Systems S , die während einer adiabatischen Zustandsänderung stattfindet, als Funktion der Zeit vorschreiben. M. a. W.: man kann n Funktionen vorschreiben

$$x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t), \quad (10)$$

und verlangen, daß die Zustandsänderung derart vor sich gehe, daß die zeitlichen Veränderungen der Koordinaten x_1, x_2, \dots, x_n durch die Reihe (10) dargestellt werde. Diese neue Beschreibung einer Zustandsänderung, bei welcher nur noch die Veränderung von x_0 außer Betracht gelassen wurde, ist viel ausführlicher als die früher von uns betrachtete; wir

wollen dennoch die Frage offen lassen, ob bei einer adiabatisch geleiteten derartigen Zustandsänderung durch den Anfangszustand und die Funktionen (10) allein die Größe der entsprechenden äußeren Arbeit A eindeutig bestimmt ist. Dagegen soll, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich das System deformiert, "unendlich langsam" wird, oder besser gesagt, wenn die Ableitungen

$$\mathbf{x}'_1(t), \mathbf{x}'_2(t), \dots, \mathbf{x}'_n(t),$$

gleichmäßig gegen Null konvergieren, die Arbeit A im Limes gegen einen bestimmten Grenzwert streben. Eine Zustandsänderung, die so langsam vor sich geht, daß der Unterschied zwischen der geleisteten äußeren Arbeit und diesem Grenzwerte unterhalb der Beobachtungsgrenze liegt, wollen wir eine "**quasistatische**" Zustandsänderung nennen.

Ist bei einer quasistatischen adiabatischen Zustandsänderung die äußere Arbeit als Funktion der Zeit bekannt, so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$\mathfrak{E}\{ \mathbf{x}_0(t), \mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_n(t) \} - \epsilon_0 + A(t) = 0,$$

in welcher ϵ_0 den Anfangswert der Energie bedeutet, die letzte Zustandskoordinate \mathbf{x}_0 auch als bestimmte Funktion von t ansehen. Eine quasistatische adiabatische Zustandsänderung kann demnach als eine **Reihe von Gleichgewichtslagen** gedeutet werden und jeder quasistatischen adiabatischen Zustandsänderung entspricht im Raume der \mathbf{x}_i eine gewisse Kurve.²⁶²

Luego, Carathéodory adopta la última suposición: Durante cualquier proceso cuasiestático reversible, el trabajo externo A puede ser determinado como si las fuerzas que lo producen fueran iguales a las requeridas para mantener el equilibrio. Esto es cierto para todo proceso que puede ser considerado como una serie de estados de equilibrio. Sin embargo, esas últimas fuerzas son sólo función de las variables de estado.

De acuerdo con lo precedente, la expresión para A debería ser de la forma

²⁶² Más aún, durante un proceso adiabático es posible escribir el cambio del contorno del sistema S como una función del tiempo. En otras palabras, es posible escribir las n funciones, $\mathbf{x}_1(t), \mathbf{x}_2(t), \dots, \mathbf{x}_n(t)$ y exigir que el proceso ocurra de tal manera que las variaciones temporales de las coordenadas sean descritas por el conjunto (10). Esta nueva descripción de un proceso que deja sólo de lado la variación temporal de x_0 es mucho más detallada que la discutida previamente. Sin embargo, queremos dejar abierta la cuestión de si el estado inicial y las funciones (10) determinan completamente la magnitud del correspondiente trabajo A durante un proceso adiabático. Por otro lado, cuando la velocidad a la cual el sistema se deforma se vuelve "infinitamente lenta" o, más precisamente, cuando las derivadas $\mathbf{x}'_1(t), \mathbf{x}'_2(t), \dots, \mathbf{x}'_n(t)$, convergen uniformemente a cero, en el límite la cantidad de trabajo A tiene un valor definido. Un proceso que ocurre tan lentamente que la diferencia entre el trabajo efectuado externamente y los límites precedentes es menor que la incertidumbre de nuestras mediciones, se llamará "*cuasiestático*".

Si para un proceso adiabático cuasiestático, se conoce la dependencia del trabajo externo con el tiempo, se torna posible expresar la última variable de estado, x_0 , como una función del tiempo t . Esto puede observarse de la ecuación $\mathfrak{E}\{ \mathbf{x}_0(t), \mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_n(t) \} - \epsilon_0 + A(t) = 0$ en la cual ϵ_0 denota el valor inicial de la energía. Consecuentemente, un proceso adiabático cuasiestático puede ser considerado como *una serie de estados de equilibrio*, y cada proceso cuasiestático reversible le corresponde una curva específica en el espacio de los x_i . "*Untersuchungen ...*" p. 366.

$$A(t) = \int_{t_0}^t DA \quad (11)$$

donde DA denota la forma pfaffiana²⁶³

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n \quad (12)$$

Expresión en la que p_1, \dots, p_n son funciones de las variables x_0, x_1, \dots, x_n ,

Las funciones p_i pueden determinarse experimentalmente midiendo en cada estado de S aquellas fuerzas que deben ser aplicadas desde el exterior para mantener el equilibrio. En lo que concierne a los procesos adiabáticos cuasiestáticos, la ecuación (9) de la primera ley puede ahora escribirse

$$\int_{t_0}^t (d\varepsilon + DA) = 0 \quad (13)$$

y dado que esta relación es válida para cualquier t , se deduce que sólo tales curvas del espacio $(n+1)$ dimensional de x_i pueden representar procesos adiabáticos cuasiestáticos que satisfagan la ecuación pfaffiana

$$d\varepsilon + DA = 0 \quad (14)$$

Recíprocamente, cada curva en el espacio $(n+1)$ dimensional de x_i que satisface la ecuación (14) constituye la imagen de un proceso adiabático cuasiestático de ese sistema simple.

Si un elemento de la curva está dado de forma paramétrica por la ecuación

$$x_0 = x_0(\tau), x_1 = x_1(\tau), \dots, x_n = x_n(\tau) \quad \text{con } 0 \leq \tau \leq 1 \quad (15)$$

Haciendo

$$\tau = \lambda t$$

donde t denota el tiempo y λ es un parámetro, se pueden presentar a los procesos adiabáticos como satisfaciendo la ecuación

$$x_1 = x_1(\lambda t), x_2 = x_2(\lambda t), \dots, x_n = x_n(\lambda t)$$

para cualquier valor dado de λ . Para λ suficientemente pequeño, el proceso se vuelve cuasiestático y, por lo tanto, debe satisfacer la ecuación (14). Mediante la integración se encuentra que

²⁶³ Las referencias a las ecuaciones de Pfaff están dadas en la Sección 2 - 11.

$$x_0 = x_0(\lambda t),$$

Si se sustituye

$$\tau = 1 - \lambda t$$

en la ecuación (15) se encuentra que, para valores de λ suficientemente pequeños, se obtendría exactamente la misma curva pero orientada en dirección opuesta. De esta manera Carathéodory prueba la siguiente proposición:

*Quasistatische adiabatische Zustandsänderungen eines einfachen Systems sind "rerersibel".*²⁶⁴

Las propiedades que Carathéodory le asigna a los procesos reversibles, son las mismas que él ha usado para definir los sistemas simples. Él las resume de la siguiente manera:

Definición.

Ein "einfaches" System mit den $(n + 1)$ Zustandskoordinaten x_0, x_1, \dots, x_n , muß folgenden Bedingungen genügen:

1. *n von seinen Koordinaten, z. B. x_1, x_2, \dots, x_n sind Deformationskoordinaten.*
2. *Die äußere Arbeit A ist bei adiabatischen Zustandsänderungen durch den Anfangszustand und die Endgestalt von S nicht eindeutig bestimmt; die Gesamtheit der unter diesen Voraussetzungen möglichen Werte für A bildet eine zusammenhängende Zahlmenge.*
3. *Bei "quasistatischen" adiabatischen Zustandsänderungen ist die äußere Arbeit gleich einem Integral eines bestimmten Pfaffschen Ausdruckes der Form*

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$
²⁶⁵

Para aplicar su axioma del Segundo principio a procesos adiabáticos cuasiestáticos en sistemas simples utiliza un teorema matemático de las ecuaciones pfaffianas.

Ist eine Pfaffsche Gleichung

²⁶⁴ Los procesos adiabáticos cuasiestáticos de un sistema simple son "reversibles".

²⁶⁵ Un sistema "simple" dotado de $(n + 1)$ variables de estado x_0, x_1, \dots, x_n debe satisfacer las siguientes condiciones:

1. *n de sus coordenadas — por ejemplo, x_1, x_2, \dots, x_n — son coordenadas de deformación.*
2. *En un proceso adiabático, el trabajo externo A no queda unívocamente determinado por los estados inicial y final de S; en las circunstancias dadas, la totalidad de todos los posibles valores forman un conjunto conectado de números.*
3. *Durante los procesos cuasiestáticos reversibles el trabajo externo es igual a la integral de una expresión pfaffiana definida de la forma $DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$. "Untersuchungen..." p. 368.*

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (16)$$

gegeben, wobei die X_i endliche, stetige, differentiiierbare Funktionen der X_i sind, und weiß man, daß es in jeder Umgebung eines beliebigen Punktes P des Raumes der X_i Punkte gibt, die man längs Kurven, welche dieser Gleichung genügen, nicht erreichen kann, so muß notwendig der Ausdruck (16) einen Multiplikator besitzen, der ihn zum vollständigen Differentiale macht.

Es seien

$$a_0, a_1, \dots, a_n$$

die Koordinaten von P ; dann gibt es nach Voraussetzung unendlich viele Punkte P_i , die den Punkt P zum Häufungspunkt haben und die Eigenschaft besitzen, daß kein einziger der Differentialgleichung (16) genügender Kurvenzug existiert, der zugleich P und P_i enthält.

Man kann nun aber immer, weil der Koeffizient von dx_0 nicht verschwindet, Kurven C_i finden, die der Differentialgleichung (16) genügen, P_i enthalten und in der zweidimensionalen Ebene liegen, welche P_i mit der Geraden G

$$x_0 = t, \quad x_k = a_k \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

verbindet, falls P_i nicht schon selbst auf dieser Geraden liegt. Es sei Q_i der Schnittpunkt von C_i mit G ; nach ihrer Konstruktion werden die Punkte Q_i mit zunehmendem i gegen P konvergieren müssen. Die Punkte Q_i , können auch nicht von P aus längs Kurven, die der Differentialgleichung (16) genügen, erreicht werden, da man sonst durch Hinzunahme der Kurve C_i auch P_i entgegen der Voraussetzung, erreichen würde. Hieraus folgt, daß in jedem Intervalle auf der Geraden G , welches P enthält, Punkte liegen müssen, die von P aus nicht zu erreichen sind.

Nun betrachte man eine Gerade G_1 die zu G parallel ist aber sonst willkürlich liegt, und einen beliebigen zweidimensionalen Zylinder, der G_1 mit G verbindet. Es sei M der Punkt, wo diejenige Kurve, welche die Differentialgleichung (16) befriedigt, auf diesem Zylinder liegt und P enthält, die Gerade G_1 schneidet. Bei beliebiger Variation des Zylinders muß der Punkt M fest bleiben; im entgegengesetzten Falle würde diejenige Kurve der Differentialgleichung (16), die auf dem variieren Zylinder durch M geht, auf der Geraden G einen beliebigen Punkt der Umgebung von P enthalten können. Wir könnten also auf diese Weise von P aus über längs Kurven der Differentialgleichung (16) auch gewisse der Punkte Q_i erreichen, was ausgeschlossen war.

Verändert man nun stetig die Lage der Geraden G_1 , so wird M eine n -dimensionale Fläche beschreiben und sämtliche Kurven der Differentialgleichung (16), die durch P hindurchgehen, müssen auf dieser Fläche liegen. Der Punkt P war aber willkürlich gewählt; durch Variation seiner Lage erhält man also eine Schar von Flächen

$$F(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n) = C$$

die vom Parameter C abhängen und auf welchen sämtliche Kurven der Differentialgleichung (16) liegen müssen. Die Koeffizienten der dx_i in den beiden Gleichungen

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} \neq 0 ; \quad \frac{\partial F}{\partial x_0} \neq \infty$$

womit unser Satz bewiesen ist.²⁶⁶

²⁶⁶ Dada una ecuación pfaffiana $dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0$ (16), en la cual las X_i simbolizan funciones diferenciables continuas de las x_i y suponiendo que en todo vecindario de un punto P del espacio de los puntos x_i existen puntos que no pueden ser alcanzados por las curvas que satisfacen la ecuación, se sigue necesariamente que la expresión (16) posee un multiplicador que la transforma en una diferencial exacta.

Sean a_0, a_1, \dots, a_n , las coordenadas de P . De acuerdo con nuestra suposición, existen infinitos puntos P_i para los cuales el punto P es un punto de acumulación y que tienen la propiedad de que no existe una curva que satisfaga la ecuación (16) y que contenga simultáneamente a P y a P_i .

No obstante, dado que el coeficiente de x_0 no se anula, es siempre posible encontrar curvas C_i que satisfagan la ecuación diferencial (16), contengan a P_i y caigan en el plano bidimensional que contiene a P_i y la recta G dada por

$x_0 = t, \quad x_k = a_k \quad (k = 1, 2, \dots, n)$ si P_i no yace sobre esta línea recta. Sea Q_i el punto de intersección de C_i con G . De acuerdo con la manera en que han sido construidas, los puntos Q_i deben convergir hacia P a medida que i aumenta. Los puntos Q_i no pueden ser alcanzados desde P a lo largo de la curva que satisface la ecuación diferencial (16). Esto se debe a que en el caso contrario podríamos incluir la curva C_i y alcanzar P en violación a nuestra suposición. De aquí se sigue que en todo intervalo de la recta G que contiene a P deben existir puntos que son inaccesibles desde P .

Consideremos ahora una línea recta G_1 que sea paralela a G pero, por lo demás, arbitraria. Construyamos un cilindro bidimensional que conecte G con G_1 y sea M el punto en el cual la línea G_1 es intersectada por una curva que tiene las siguientes propiedades: La curva satisface la ecuación (16), yace sobre el cilindro y contiene a P . Si deformamos el cilindro de alguna manera arbitraria, el punto M debe quedar fijo; en caso contrario la curva (que satisface la ecuación (16), yace sobre el cilindro y contiene a P) podría contener algún punto sobre G que yace en las vecindades de P . De esta manera, partiendo de P y avanzando vía M a lo largo de la curva de la ecuación (16), se tornaría posible alcanzar ciertos puntos Q_i .

Desplacemos ahora continuamente la línea recta G_1 , se observará que M trazará una superficie n -dimensional que contiene necesariamente todas las curvas que satisfacen a la ecuación (16) y pasan a través de P . Pero como el punto P ha sido elegido arbitrariamente, variando su posición obtendremos una familia de superficies

$F(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n) = C$ que depende del parámetro C y que contiene a todas las curvas que satisfacen a la ecuación (16). Los coeficientes de las dx_i en las dos ecuaciones

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad \frac{\partial F}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = 0$$

deben ser proporcionales entre sí, y podemos escribir la relación

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_0} \{dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n\} \quad (17)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} \neq 0 ; \quad \frac{\partial F}{\partial x_0} \neq \infty$$

Esto prueba el teorema. " *Untersuchungen ...*" pp. 369 - 370.

En la sección 5 de su trabajo, Carathéodory se ocupa de normalizar las coordenadas de un sistema simple. Para ello, considera un sistema simple S cuyo estado viene dado por las coordenadas

$$\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n \quad (18)$$

donde ξ_0 representa a las coordenadas térmicas y las últimas x_i son coordenadas de deformación. Para este sistema, el trabajo externo en un proceso adiabático cuasiestático estará dado por la integral

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$

Los procesos adiabáticos cuasiestáticos del sistema pueden ser representados por las curvas de una ecuación pfaffiana del tipo

$$d\varepsilon + DA = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_0} d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (19)$$

$$X_i = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + p_i$$

en la que ε es la energía interna del sistema.

Si a partir de un punto inicial moviéndose a lo largo de una curva que satisface a la ecuación diferencial, fuera posible alcanzar cualquier punto de un cierto vecindario, entonces sería posible suponer — a partir de las consideraciones sobre sistemas simples — que a desde cualquier estado inicial puede alcanzarse cualquier estado final *mediante procesos adiabáticos cuasiestáticos*. Pero, de acuerdo con el Axioma II, esto no es posible. Si se divide la expresión (19) por $\partial \varepsilon / \partial \xi_0$, se puede representar mediante un cierto multiplicador M

$$d\varepsilon + DA = M dx_0 \quad (20)$$

donde x_0 es una función específica de las variables (18). Al comparar (19) con (20) se encuentra que

$$\frac{\partial x_0}{\partial \xi_0} = \frac{\partial \varepsilon / \partial \xi_0}{M}$$

es diferente de cero. Esto permite encontrar la dependencia de x_0 con ξ_0 y con las coordenadas de deformación.

$$x_0 = f(\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

y adoptar a x_0 como otra coordenada, en vez de ξ_0 , agregándola a las n coordenadas de deformación.

Al hacer esto, la expresión del trabajo

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n \quad (21)$$

mantiene su forma original debido a que no contiene el diferencial $d\xi_0$. Pero las p_i deben ser ahora expresadas en términos de las nuevas variables x_0, x_1, \dots, x_n .

Análogamente, la función M en (20) debe ser expresada en términos de las mismas variables.

Las curvas que corresponden a procesos adiabáticos cuasiestáticos en este sistema satisfacen la ecuación

$$x_0 = \text{Constante} \quad (22)$$

Recíprocamente, cada curva en el espacio de la x_i en la cual x_0 permanece constante puede ser considerada como una imagen de tal proceso. Esto surge del hecho de que la ecuación (22) es equivalente a la (19).

Si en la ecuación (20) se sustituye DA por su equivalente en (21), se obtienen las relaciones

$$Mdx_0 = d\varepsilon + DA = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_0} \right) dx_0 \quad (23)$$

$$p_i = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (24)$$

A los sistemas de coordenadas que tenga todas las propiedades presentadas en (21), (23) y (24) Carathéodory los llamó *sistemas de coordenadas normalizados*.

Carathéodory consideró dos sistemas simples S_1 y S_2 con coordenadas normalizadas que se encuentran separados mediante una pared rígida permeable al calor en las cuales las coordenadas de deformación de ambos sistemas considerados pueden variar independientemente luego del apareamiento. Supuso que el conjunto de esos dos sistemas podía estar encerrados por un contorno adiabáticamente aislado y constituir un solo sistema S . Al cabo de un cierto tiempo, el sistema S , alcanzaría un estado de equilibrio. Ese resultado experimental le permitirían determinar la equivalencia de los estados térmicos. Además, haciendo intervenir un tercer sistema para formar un sistema total adiabáticamente aislado, concluye que también se alcanzará el equilibrio.

Llamando $\rho(x_0, x_1, \dots, x_n)$ y $\sigma(y_0, y_1, \dots, y_m)$ a los estados de S_1 y S_2 cuando se alcanza el equilibrio, expresa esos estados como

$$\begin{aligned} \rho(x_0, x_1, \dots, x_n) &= \tau \\ \sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) &= \tau \end{aligned}$$

donde τ es una nueva variable, llamada *temperatura*. Estas funciones no están definidas individualmente sin que se relacionan entre si mediante la variable τ . Si se hubieran elegido dos estados iniciales diferentes de S_1 y S_2 también se alcanzaría el equilibrio pero la variable τ tendría otro valor.

Esto permite establecer una *escala de temperaturas*. Para establecer el valor numérico t de esa variable supone que debe ser proporcional a τ

$$t = Cf(\tau) \quad (25)$$

donde la constante de proporcionalidad C se puede fijar como una diferencia entre dos puntos fijos de un sistema simple, por ejemplo, el punto del vapor de agua y el punto del hielo.

Hemos visto que Carathéodory llamó sistema de coordenadas “normalizado” a todo sistema de coordenadas que tenga todas las propiedades presentadas en (21), (23) y (24).

Para llegar al concepto de entropía, Carathéodory partió de que la energía ε del sistema combinado S es igual a la suma de las energías ε_1 y ε_2 de sus subsistemas S_1 y S_2 . Análogamente, el trabajo externo A realizado por S durante un proceso arbitrario es igual a la suma de las cantidades A_1 y A_2 que están asociadas con S_1 y S_2 , respectivamente. Ahora, dado que estos últimos sistemas son simples y dado que sus coordenadas han sido normalizadas, se puede escribir

$$d\varepsilon_1 + DA_1 = M(x_0, x_1, \dots, x_n) dx_0$$

$$d\varepsilon_2 + DA_2 = N(x_0, x_1, \dots, x_n) dy_0$$

Sumando estas dos ecuaciones se obtiene

$$d\varepsilon + DA = Mdx_0 + Ndy_0$$

En el caso de cada sistema simple es siempre posible normalizar las coordenadas a fin de obtener

$$DA = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} dx_1 - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} dx_2 - \dots - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_n} dx_n$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_0} = \frac{t\alpha(x_0)}{C}$$

donde t es la temperatura absoluta, $\alpha(x_0)$ es una función de la coordenada térmica y C el valor numérico asignable a x_0 . Carathéodory introdujo una nueva coordenada η mediante la ecuación

$$\eta - \eta_0 = \int_{\alpha_0}^{\alpha(x_0)} \frac{\alpha(x_0)}{C} dx_0 \quad (31)$$

de modo que el diferencial total de la función de energía asume la forma

$$d\varepsilon = t d\eta - DA$$

A esa nueva coordenada η la llamó *entropía*, que para una transformación finita está definida por la (31) excepto por una constante aditiva arbitraria η_0 .

Para el caso de un sistema $S = S_1 + S_2$, como el mencionado anteriormente, para cualquier proceso cuasiestático infinitesimal que experimente, podrá escribirse

$$d\varepsilon = d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2 = t(d\eta_1 + d\eta_2) - DA_1 - DA_2,$$

donde η_1 y η_2 denotan, respectivamente, las entropías de S_1 y S_2 , con lo que la entropía del sistema total es igual a la suma de las entropías de sus componentes. Carathéodory expresa, además, que

*...die Entropie bei normierten Koordinaten nur von x_0 abhängt, so bleibt sie bei jedem adiabatischen quasistatischen Prozesse konstant. Und jede Zustandsänderung eines einfachen Systems, bei welcher die Entropie konstant bleibt, ist nach unseren früheren Auseinandersetzungen reversibel.*²⁶⁷

Para considerar los procesos irreversibles, Carathéodory partió de que para un proceso adiabático arbitrario es válida la ecuación

$$\varepsilon(\eta, x_1, x_2, \dots, x_n) - \varepsilon_0 + A = 0$$

donde ε es la entropía del estado final — dependiente de la entropía y de las variables de deformación x_1, x_2, \dots, x_n — ε_0 , la entropía del estado inicial y A el trabajo intercambiado por el sistema con el medio exterior. Sostuvo que, para un sistema simple, en una transformación, los valores de η deben estar "llenando un segmento entero" y que el valor inicial η_0 debe estar en un extremo del segmento y que como la temperatura absoluta tiene siempre signo positivo, $\eta - \eta_0$ no puede tener signo negativo, por lo que en las transformaciones adiabáticas, la entropía permanece sin cambios si son reversibles y aumenta con la temperatura en las irreversibles. Sin embargo, se puede demostrar que la mezcla adiabática a volumen constante de dos gases que se comportan idealmente va acompañada de un aumento de entropía a pesar de que la temperatura permanece constante.²⁶⁸

Más aún ciertos estados finales inaccesibles pueden encontrarse en cualquier vecindad del estado inicial. A fin de tomar en cuenta la precisión finita de los experimentos físicos, Carathéodory fortaleció su afirmación mediante la idea de que debe haber una pequeña región rodeando al estado inaccesible consistente en puntos que también son inaccesibles. De esta manera enunció:

²⁶⁷ ...si se usan coordenadas normalizadas la entropía depende sólo de x_0 ; de modo que la entropía permanece constante en todo proceso adiabático cuasiestático. Similarmente, cada proceso efectuado por un sistema simple durante el cual la entropía permanece constante es, de acuerdo con los argumentos precedentes, *reversible*. "*Untersuchungen...*", p. 377.

²⁶⁸ La mezcla de gases ideales no va acompañada de aumento de temperatura. Ver, por ejemplo, **Atkins, P - De Paula, J., (2008): *Química física*, 8ª edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, p. 143.**

En todo vecindario abierto $U_s \subset \Gamma$ de un estado s arbitrariamente elegido, hay estados t tales que para algunos vecindarios abiertos U_t de t ninguno de los estados r dentro de U_t puede alcanzarse adiabáticamente a partir de s . En símbolos:

$$\forall s \in \Gamma \forall U_s \exists t \in U_s \& \exists U_t \subset U_s \forall r \in U_t : s \not\rightarrow r \quad (9)$$

donde U_s y U_t denotan vecindarios abiertos de s y t .

Luego Carathéodory centró su discusión en los llamados “*sistemas simples*” que deben cumplir cinco condiciones adicionales:

i) que el sistema tenga una única coordenada térmica independiente. Físicamente hablando, esto significa que el sistema debe carecer de subsistemas internos separados adiabáticamente, ya que en este caso habría partes del sistema con dos o más temperaturas. Para un sistema simple, el estado puede así ser representado mediante las coordenadas $s = (\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_{n-1})$, donde \mathbf{x}_0 es, por convención, la coordenada térmica.

ii) para cada par de contornos de estado inicial y final debe haber más de un proceso adiabático P que los conecte, los que deben diferir en la cantidad de trabajo que realiza el sistema durante esos procesos.

iii) que las cantidades de trabajo realizadas en los procesos mencionados formen un intervalo continuo. En otras palabras, si para una transformación que va desde el estado inicial al final hay procesos adiabáticos P_1, P_2 , que los conectan y que intercambian trabajos $W(P_1)$ y $W(P_2)$ respectivamente, entonces también hay procesos adiabáticos P con cualquier valor de $W(P)$, para $W(P_1) \leq W(P) \leq W(P_2)$.

iv) que se pueden realizar procesos partiendo de cualquier estado inicial y terminando en un estado final, donde los cambios en las coordenadas de deformación siguen cierta prescripta función continua del tiempo:

$$\mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_{n-1}(t), \quad (10)$$

(Notemos que en esos procesos, en general, el sistema no permanecerá en equilibrio y, por lo tanto, el comportamiento de la coordenada térmica \mathbf{x}_0 se mantiene sin especificar).

v) Dada una serie de tales procesos en los cuales la velocidad de la deformación se vuelve infinitamente lenta, es decir, una serie cuyas derivadas

$$\dot{\mathbf{x}}_1(t), \dots, \dot{\mathbf{x}}_{n-1}(t) \quad (11)$$

convergen uniformemente hacia cero, tal límite se llama *cambio de estado cuasiestático*.

Por ejemplo, si las coordenadas de deformación (10) están comprendidas en el intervalo $0 \leq t \leq 1$, se puede considerar la serie de procesos P_1 , como ocurriendo en el intervalo de tiempo $[0, \lambda]$, donde las coordenadas de deformación cambian según

$$x_1\left(\frac{t}{\lambda}\right), \dots, x_{n-1}\left(\frac{t}{\lambda}\right) \quad (12)$$

con $\lambda \rightarrow \infty$.

La condición es que en tales series de procesos el trabajo intercambiado por el sistema converja hacia un valor único que dependa de los estados inicial y final de modo que pueda expresarse mediante la integral temporal

$$W = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} W(P_i) = \int_{t_i}^{t_f} \delta W \quad (13)$$

donde δW es una variación infinitesimal de las coordenadas de deformación.

$$\delta W = p_1 dx_1 + \dots + p_n dx_n \quad (14)$$

y p_1, \dots, p_n representan algunas funciones de Γ que, en general, dependen de x_0, \dots, x_{n-1} . Este valor de W es el trabajo intercambiado por el sistema en un cambio de estado cuasiestático adiabático. Desde el punto de vista físico, esta condición establece que para un proceso adiabático en el límite cuasiestático no haya fricción interna ni histéresis.

Como para una transformación adiabática el trabajo intercambiado por el sistema es igual a la variación de su energía

$$dW = dU, \quad (15)$$

y $W = U(s_f) - U(s_i)$, esto implica que en cualquier proceso adiabático la coordenada térmica se mantiene constante para todos los estados intermedios.

De esta manera un cambio de estado cuasiestático adiabático está representado por una única curva en Γ .

Para un sistema *cualquiera* en una transformación infinitesimal es aplicable la relación $\delta Q = dU - \delta W$, para la cual — como hemos comentado en la sección 2 - 11 — Carathéodory demostró que esa función pfaffiana posee un divisor integrable, es decir, que existen funciones S y T del espacio de estados Γ tales que

$$\delta Q = TdS \quad (16)$$

y como para un sistema simple se cumple la (15), las curvas que representan los cambios adiabáticos cuasiestáticos, se caracterizan por la ecuación diferencial

$$\delta Q = 0,$$

y, en virtud de la (16), podemos concluir que (si $T \neq 0$) esas curvas yacen sobre una hipersuperficie en la que

$$S(x_0, \dots, x_{n-1}) = \text{const.}$$

De este modo, para *sistemas simples*, la entropía permanece constante en los cambios de estado adiabáticos cuasiestáticos.

Luego, Carathéodory argumenta que T es apropiada para servir como coordenada térmica. En tal marco de coordenadas, los estados con la misma entropía sólo difieren en los valores de sus coordenadas de deformación, de modo que todos esos estados son mutuamente adiabáticamente accesibles.

Una de las mayores ventajas de esta propuesta es que Carathéodory provee a la teoría un formalismo apropiado, y la pone en línea con otras teorías científicas. Además, en el tratamiento de su teoría nunca se menciona explícitamente el ambiente del sistema. Esta es una ventaja muy grande. Todos los intentos posteriores para producir formalismos axiomáticos de la Termodinámica, como los de Robin Giles²⁶⁹, John B. Boyling²⁷⁰, Josef M. Jauch²⁷¹ y Lieb e Yngvason²⁷² toman el trabajo de Carathéodory como puntos de partida.

La propuesta de Carathéodory requiere de varias suposiciones especiales que están empaquetadas dentro de su concepto de “sistema simple”. La razón es que el objeto es presentar una teoría formal, donde el formalismo decide qué es posible y qué es imposible. Así, mientras Planck simplemente supuso que es posible llevar a cabo algunos procesos, — por ejemplo, comprimir o expandir un gas a cualquier volumen que se desee — si son posibles en el mundo real, para Carathéodory un proceso es posible si el formalismo lo permite. Para este propósito, las suposiciones teóricas necesarias para completar tales argumentos deben ser hechas explícitamente.

En su época, el trabajo de Carathéodory provocó pocas reacciones positivas entre los especialistas en Termodinámica, fundamentalmente, debido a su alta abstracción. Muchos especialistas objetaron que la falta de una referencia explícita al *móvil perpetuo de segunda especie* impide evidenciar las características fundamentales del Segundo Principio.

²⁶⁹ Giles, R. (1964). *Mathematical Foundations of Thermodynamics*. Pergamon Press. Oxford.

²⁷⁰ Boyling, J.B (1972). “An axiomatic approach to classical thermodynamics”. *Proceedings of the Royal Society of London* 329, 35-72.

²⁷¹ Jauch, J. M (1975) “Analytical thermodynamics. Part 1. Thermostatistics-general theory”, *Foundations of Physics* 5, 111-132.

²⁷² Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics”, *Physics Reports* 310, 1-96.

Dado que el enfoque de Carathéodory se ocupaba de sistemas que sufrían transformaciones muy particulares, Planck²⁷³ planteó la cuestión de si el principio de Carathéodory tiene algún contenido empírico para sistemas que no sean *simples*.

También se ha cuestionado la suposición implícita de que las variables termodinámicas de estado pueden usarse como coordenadas diferenciables en Γ ya que para sistemas en los que ocurren transiciones de fase o estados críticos hay discontinuidad en los valores de las variables.

Autores como Bernstein²⁷⁴ han puntualizado defectos técnicos en la prueba del teorema de Carathéodory.

Carathéodory como Gibbs, concibió a la Termodinámica como una teoría de los estados de equilibrio, más que de procesos. Pero su concepto de “accesibilidad adiabática” se refiere a procesos entre estados de equilibrio. La conexión con la flecha del tiempo, por lo tanto, no es tan evidente como en el caso de Gibbs.

Al analizar los casos de inaccesibilidad adiabática, Carathéodory llegó a la conclusión que la variación de entropía dS debe tener el mismo signo independientemente de cual sea el estado inicial s_i desde el cual se intenta llegar a un cierto estado final s_f , aunque aclaró que sólo los resultados empíricos pueden determinar si ese signo es positivo o negativo y estableció así su concepto de irreversibilidad.

[Es] folgt aus unseren Schlüssen, daß, wenn bei irgend einer Zustandsänderung der Wert der Entropie nicht konstant geblieben ist, keine adiabatische Zustandsänderung gefunden werden kann, welche das betrachtete System aus seinem End, in seinem Anfangszustand überzuführen vermag.

*Jede Zustandsänderung, bei welcher der Wert der Entropie variiert, ist irreversibel*²⁷⁵

Notemos que, para Carathéodory *irreversible* significa que la transformación no puede deshacerse mediante un proceso adiabático. Obviamente, para él, irreversible tiene un significado diferente de los que dieron Carnot, Kelvin, Clausius y, especialmente, Planck. En efecto, consideremos un cilindro provisto de un pistón que encierra una masa gaseosa de comportamiento ideal. El cilindro está en contacto térmico con un reservorio de calor. Cuando el pistón se eleva cuasiestáticamente y sin rozamiento, el gas realiza trabajo mientras toma calor del reservorio. En ese proceso, su entropía aumenta. Pero como se puede revertir el sistema a su estado inicial mediante una transformación adiabática ese proceso debería considerarse irreversible en el sentido dado por Carathéodory. Sin

²⁷³ **Planck, M. (1926)** "Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik", Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften Págs. 453-463.

²⁷⁴ **Bernstein, B. (1960)** "Proof of Carathéodory's local theorem and its global application to thermostatics". Journal of Mathematical Physics 1, 222 – 224.

²⁷⁵ "de nuestras conclusiones se sigue que, cuando para algún cambio de estado la entropía no permanece constante uno puede encontrar cambios de estado no adiabáticos que sean capaces de retornar al sistema considerado desde su estado final a su estado inicial. Todo cambio de estado para el cual la entropía varía es irreversible" **Carathéodory, C. (1909)** "Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik". Mathematische Annalen 67. Pág. 378.

embargo, Planck discute este mismo caso como un ejemplo de proceso reversible ya que al comprimir el gas en forma cuasiestática y sin rozamiento, llevándolo al estado inicial, el sistema restaura exactamente la misma cantidad de calor al reservorio, de modo que tanto el sistema como el entorno recuperan completamente sus estados iniciales. Este sencillo ejemplo, muestra las diferencias conceptuales de reversibilidad que sostuvieron Carathéodory y Planck. Más aún, en la concepción de Planck para recuperar el estado inicial de un sistema en forma reversible puede emplearse cualquier sistema auxiliar, mientras que Carathéodory restringe la reversión únicamente a transformaciones adiabáticas.

En 1925, las objeciones que le plantearon no sólo Planck sino otros autores llevaron a Carathéodory ²⁷⁶ a admitir que se necesita una apelación adicional a la experiencia para concluir que los cambios de entropía en los procesos adiabáticos son siempre positivos (si $T > 0$).

En el capítulo 13 de su trabajo de 1909, referido al rango de validez de las leyes de la Termodinámica, Carathéodory reconoció:

Die Art, wie wir die Hauptresultate der Thermodynamik abgeleitet haben und insbesondere die Begriffe "absolute Temperatur" und "Entropie" aufstellten, läßt vermuten (obwohl auch andere Wege für die Aufstellung der Theorie denkbar sind), daß Sätze und Begriffe an viele Voraussetzungen geknüpft sind und daß ihr Gültigkeitsbereich ein entsprechend beschränkter ist. ²⁷⁷

El trabajo de Carathéodory no tuvo gran impacto inmediato en la comunidad física. Recién en 1921 cuando Max Born ²⁷⁸ formuló una versión “popular” de este trabajo y la presentó como una crítica a la formulación tradicional de la Termodinámica, esa propuesta despertó la atención de los físicos.

Entre las simplificaciones introducidas en ese trabajo, merece destacarse que la formulación que hace Born del principio de Carathéodory es diferente. Born utiliza un enunciado que Carathéodory había analizado en 1909 y posteriormente desechado:

En toda vecindad de cada estado hay estados que son inaccesibles por medio de cambios de estado adiabáticos.

En otros términos

²⁷⁶ **Carathéodory, C. (1925)** “Über die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Prozessen”. Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften Págs. 39-47.

²⁷⁷ “El método que hemos empleado a fin de derivar los principales resultados de la Termodinámica (aún cuando pueden pensarse otras formas de establecer esta teoría) y, en particular, los conceptos de “temperatura absoluta” y “entropía” nos obliga a suponer que esos teoremas y conceptos están ligados a muchas suposiciones. Consecuentemente el rango de validez de lo precedente es correspondientemente estrecho” **Carathéodory, C.** “Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik” *Math. Ann.* (Berlin) **67**, 355 – 386 (1909). Página 385.

²⁷⁸ **Born, M. (1921)** “Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik”. *Physikalische Zeitschrift* **22**, 218-224, 249-254, 282-286.

$$\forall s \in \Gamma \forall U_s : \exists t \in U_s \prec t \quad (17)$$

Esta versión simplificada de la (9) ha sido analizada por Clifford Ambrose Truesdell²⁷⁹, Peter Theodore Landsberg²⁸⁰ y Joss Uffink²⁸¹ quienes demuestran que la formulación de Born no es suficiente para obtener una versión del Segundo Principio porque incluye suposiciones tácitas adicionales sobre la continuidad de \prec .

Sin embargo, desde entonces la formulación de Born se ha adoptado generalmente como el enunciado del Principio de Carathéodory. En su análisis, Born no menciona la restricción a sistemas simples y las suposiciones sutiles que involucran y se refiere a los estados a los que es aplicable en forma tosca como “*ganz beliebige Systeme, wie sie die Thermodynamik zu betrachten pflegt*”²⁸². Además, en lugar de usar la definición de reversibilidad de Carathéodory, Born llama a un proceso reversible si es cuasiestático.

*Man leitet den Prozeß unendlich langsam, derart, daß der Zustand in jedem Momente als Gleichgewicht angesehen werden kann. Man sollte solche Vorgänge quasi-statische nennen, aber man gebraucht gewöhnlich daß Wort reversibel, weil sie im allgemeinen die Eigenschaft haben umkehrbar zu sein. Wir wollen hier auf die Bedingungen, unter denen das der Fall ist nicht näher eingehen, sondern annehmen daß sie erfüllt sind, und werden beide Bezeichnungen als synonym verwenden.*²⁸³

Ya hemos refutado la opinión de que un proceso es reversible si es cuasiestático con el ejemplo del gas que se expande cuasiestáticamente en un cilindro cuyo émbolo al moverse disipa calor por rozamiento.

El punto más relevante del artículo de Born es su afirmación de que toda forma diferencial definida en un espacio de estado bidimensional tiene un divisor integrante.

En 1925 Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa²⁸⁴ al analizar el trabajo de Carathéodory, le introdujo algunas modificaciones. Ella interpretó el concepto de *transformación adiabática*, no como aquella

²⁷⁹ **Truesdell, C. A. (1986)** “*What did Gibbs and Carathéodory leave us about thermodynamics?*”, in J. Serrin (ed.): *New Perspectives in Thermodynamics*. Springer. Berlin. Págs. 101-123.

²⁸⁰ **Landsberg, P. T (1964)** “*A deduction of Carathéodory's principle from Kelvin's principle*”, *Nature* 201, 485-486.

²⁸¹ **Uffink, J. (2001)** *Bluff your way in the second law of Thermodynamics*. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 32 Pág. 354.

²⁸² “Sistemas completamente arbitrarios como los que usualmente se consideran en Termodinámica”. **Born M. Op. cit.** Pág. 162.

²⁸³ “Uno conduce un proceso en forma infinitamente lenta, de tal manera que, en cada momento, el estado puede ser considerado como de equilibrio. Uno debería llamar a esos procesos cuasiestáticos pero usamos generalmente la palabra reversible, debido a que en general, tienen la propiedad de que pueden ser revertidos. No queremos discutir las condiciones bajo las cuales este es el caso, pero más bien suponemos que se cumplen y que ambos términos son sinónimos.” **Born, M. Op. Cit.** Pág. 165.

²⁸⁴ **Ehrenfest-Afanassjewa, T. (1925)** “*Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*”. *Zeitschrift für Physik* 33, 933-945; 34, 638.

que no permite que el sistema intercambie calor con el medio exterior, sino aquella en la cual el intercambio neto de calor con el entorno es nulo. Así, por ejemplo, dos máquinas térmicas acopladas de tal manera que el calor que toma una de ellas del entorno sea igual a la que la otra le cede al medio exterior, estarían operando adiabáticamente. Si cada máquina térmica operase en un intervalo térmico distinto, el sistema sería no simple que opera adiabáticamente. Sobre la base de ese concepto de transformación adiabática, ella demuestra que para un sistema no simple, todos los estados en las vecindades del estado inicial dado pueden ser adiabáticamente accesibles, lo que contraviene el enunciado de Carathéodory, por lo que ese enunciado sólo tendría validez para algunos sistemas simples en condiciones muy especiales, por lo que carecería de entidad suficiente como para ser considerado un principio de validez universal. Obviamente, Carathéodory interpretó el concepto de transformación adiabática de manera diferente, por lo que el análisis de Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa intentó objetar la generalidad de un enunciado interpretando un concepto fundamental de modo diferente al que empleó tanto el autor como la comunidad científica.

Lo que sí valoró Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa, es que la formulación de Carathéodory permite presentar los conceptos de entropía, temperatura absoluta y la inaccesibilidad dada por la ecuación (9) sin tener que depender del principio del aumento universal de la entropía ni apelar a la existencia de procesos irreversibles.

Clifford Ambrose Truesdell, también criticó el trabajo de Carathéodory²⁸⁵, diciendo que se ocupó solamente con sistemas descritos por un número finito de escalares y fue incapaz de encarar cambios irreversibles; que Carathéodory "empleó la suposición antinatural de que todos los coeficientes de la forma Pfaffiana son infinitas veces diferenciables" mientras que él demostró que sólo existen algunas primeras derivadas y que son continuas; que mientras que Carnot, Clausius y Kelvin habían considerado procesos que tenían cualquier velocidad que se pudiera considerar apropiada, la formulación de Carathéodory sirve sólo para "procesos cuasiestáticos"; que al no haber una conexión con los orígenes experimentales de la Termodinámica ni con los descubrimientos de los pioneros, su axioma es presentado como un *artículo de fe*. Truesdell también sostiene que Carathéodory "Presume que las variables que son suficientes para definir el trabajo mecánico son también suficientes para definir cualquier sistema termodinámico". Como en general se tomaban las variables presión y temperatura para definir el trabajo, Truesdell encuentra que esas variables no se pueden aplicar al agua en el intervalo en el que su comportamiento es anómalo. Otras críticas que hizo este autor, especialmente por no haber dado una definición de calor, más bien parecen quejas.

Si se desea analizar otras inconsistencias y errores encontrados en el trabajo de Carathéodory, pueden consultarse los artículos de George Whaples²⁸⁶, Bernstein²⁸⁷, Boyling²⁸⁸ y Cooper²⁸⁹.

²⁸⁵ C. A. Truesdell, "What Did Gibbs and Carathéodory Leave Us About Thermodynamics?", En J. Serrin (Editor): *New Perspectives in Thermodynamics*, Springer, Berlin, pp. 97 – 124.

²⁸⁶ G. Whaples, "Carathéodory's temperature equations", *Journal Of Rational Mechanics and Analysis* 1 (1952): 302 – 307.

²⁸⁷ B. Bernstein, "Proof of Carathéodory's local theorem and its global applications to thermostatics", *Journal Of Mathematical Physics* 1 (1960): 222 – 224.

²⁸⁸ J. B. Boyling, "An axiomatic approach to classical thermodynamics", *Proceedings Of the Royal Society (London)* A 329 (1972): 35 – 70.

En 1926, Planck publicó una aguda crítica a la propuesta de Carathéodory en la que sostuvo que, a diferencia del tratamiento de William Thomson, basado en evidencias empíricas, el axioma de inaccesibilidad no remitía a resultados experimentales.

*"...hat wohl noch niemand jemals Versuche angestellt in der Absicht, alle Nachbarzustände irgendeines bestimmten Zustandes en el adiabatischen Wege zu erreichen, ..., das Prinzip gibt aber kein Merkmal an, durch welches die Erreichbaren Nachbarzustände von unerreichbaren Nachbarzustände zu unterscheiden sind"*²⁹⁰

Planck sostuvo que la presentación de Carathéodory era una *"künstliche und unnötige Komplikation"* (una complicación artificial e innecesaria). Expuso que la referencia a vecindades arbitrariamente pequeñas implicaba llegar a una afirmación sobre la base de inobservables. Su crítica lo llevó a escribir

*"... das Prinzip [von Carathéodory] spricht nur von der Unerreichbarkeit gewisser Nachbarzustände, es gibt aber kein Merkmal an, durch welches die erreichbaren Nachbarzustände von der unerreichbaren Nachbarzustände zu unterscheiden sind. Mit anderen Worten: nach dem Prinzip von Carathéodory könnte es sehr wohl möglich sein, Wärme ohne Kompensation in Arbeit zu verwandeln. Dann müßte nur der umgekehrte Vorgang, die kompensationslose Verwandlung von Arbeit in Wärme, als unmöglich angenommen werden. Oder es könnte auch sein, daß beide Arten von Verwandlung unmöglich wären. Es ist selbstverständlich, daß auf einer solchen Grundlage der zweite Wärmesatz nicht vollständig aufgebaut werden kann und daß für diesen Zweck dem durch das Carathéodorysche Prinzip ausgedrückten Axiom noch ein zweites von jenem unabhängiges Axiom, das sich auf irreversible Vorgänge bezieht, hinzugefügt werden muß..."*²⁹¹

Consideró que la formulación de Carathéodory no estaba lo suficientemente fundamentada por lo que requería una *Ergänzungsbedürftigkeit* (necesidad de completarse).

No obstante, al publicar la octava edición de su *Vorlesungen* (1926), aceptó sin cuestionamientos la existencia de un divisor integrante positivo para la diferencial inexacta del calor δQ y, en una referencia al trabajo de Carathéodory expresó "con respecto a un nuevo punto de vista que se ha

²⁸⁹ **J. L. B. Cooper**, "The foundations of thermodynamics", *Journal Of Mathematical Analysis and its Applications* 17 (1967): 172–193.

²⁹⁰ ... hasta ahora nadie ha intentado alcanzar, a través de pasos adiabáticos solamente, todos las vecindades de cualquier estado de equilibrio y para comprobar si son inaccesibles, ..., este axioma no nos da ninguna pista, lo que nos permitiría diferenciar entre lo inaccesible y lo accesible ... **M. Planck**, "Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik", *S.B. Akad. Wiss.* 53 (1926) 453 – 463.

²⁹¹ " ... El principio [de Carathéodory] habla sólo de la inaccesibilidad de ciertos estados vecinos, pero no provee indicaciones mediante las cuales de los estados accesibles pueden ser distinguidos de los estados inaccesibles. En otras palabras, de acuerdo con el principio de Carathéodory puede ser bien posible transformar calor en trabajo sin compensación. Uno sólo necesitaría suponer que el proceso inverso, la transformación no compensada de trabajo en calor fuera imposible. Es obvio que la segunda ley no puede ser construida completamente sobre esta base y que para este propósito uno necesita la adición de un segundo e independiente axioma que se refiera a procesos irreversibles." **Planck, M.** (1926) "Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik", *Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften*. Pág. 455

hecho prevalecer recientemente” según la cual la descomposición de la cantidad de calor absorbido δQ por un fluido en los factores T y dS “debe representar una propiedad general del calor” y estableció la relación

$$\delta Q = TdS,$$

donde la entropía S y la temperatura T son variables de estado del fluido.

Fue en esta edición de 1926, en la que introdujo otro enunciado para el Segundo Principio: “la fricción es un proceso irreversible” que presentó como una reformulación del enunciado de Kelvin. Llamó la atención que este enunciado no incluyera referencia alguna a procesos cíclicos. Pero el objetivo de Planck, era presentar un enunciado que fuera equivalente a “no existe proceso que puede deshacer las consecuencias de la fricción”.

Al igual que en ediciones anteriores, Planck comienza su estudio analizando el comportamiento de un gas ideal y termina generaliza sus conclusiones, (sin prueba alguna) a sistemas arbitrarios y a todo proceso (ya sea físico o químico):

*“Jeder in the Natur stattfindende Prozeß verläuft in dem Sinne, daß die Summe der Entropien aller an dem Prozeß beteiligten Körper vergrößert wird. Im Grenzfall, für einen reversibeln Prozeß, bleibt diese Summe un geändert. [...] Damit ist der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik erschöpfend bezeichnet ...”*²⁹²

Este enunciado constituye la formulación definitiva de Planck sobre el Segundo Principio. La suposición de que para todo fluido existen siempre funciones S y T (con $T > 0$) tales que $\delta Q = TdS$ es problemática. Además, la generalización a procesos arbitrarios en sistemas arbitrarios permanece tan dudosa como lo fue en las versiones anteriores. No hay nada en el argumento de Planck que indique que el mismo es válido más allá de los sistemas simples de Carathéodory.

Carathéodory limitó su investigación a lo que él llamó “sistemas simples” estos sistemas excluyen, por ejemplo, a sistemas que tienen en su interior compartimientos separados por tabiques aislantes, lo que permite que el sistema esté en equilibrio aún cuando haya distintas temperaturas en su interior. Además, centró su trabajo en las transformaciones adiabáticas. Él mismo afirmó que el rango de validez de su principio es estrecho²⁹³ y que, por lo tanto, no es de aplicación universal. Además, consideró razonable suponer, que en la naturaleza existen casos que nunca pueden ser considerados como componentes de sistemas simples. Por ejemplo, “este sería el caso cuando la fricción interna de la sustancia en consideración — que generalmente es una función de la velocidad de

²⁹² “Todo proceso que ocurre en la naturaleza procede en el sentido en el cual la suma de las entropías de todos los cuerpos que toman parte en el proceso es incrementada. En el caso límite, para procesos reversibles esta suma permanece invariable [...] esto provee una exhaustiva formulación del contenido de la segunda ley de la Termodinámica.” Planck (1926), Pág. 463)

²⁹³ Carathéodory, C. “Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik” *Math. Ann.* (Berlin) **67**, 355 – 386 (1909). Página 385.

la deformación — no converge a cero durante los procesos cuasiestáticos" (por lo que no podrían ser consideradas fuerzas que llevan al equilibrio)

§ 3 – 10. Shannon, entropía y teoría de la información

Claude Elwood Shannon (1916 – 2001) ingeniero y doctor en Filosofía Matemática publicó en 1948 en la revista de la Compañía Bell un artículo donde estableció un marco de la llamada “Teoría de la información”²⁹⁴. En este trabajo, establece que un sistema de comunicación consiste esencialmente en cinco partes:

Una *fente de información* que produce un mensaje o una secuencia de mensajes que serán comunicados a una terminal de recepción. Un *transmisor* que opera sobre el mensaje de alguna manera para producir una señal apropiada para la transmisión a través de un canal. Un *canal* es meramente un medio usado para transmitir la señal del transmisor al receptor (un par de alambres, un cable coaxial, una banda de radiofrecuencia, un haz de luz, etc.). El *receptor* que realiza ordinariamente la operación inversa que hace el transmisor, reconstruyendo el mensaje a partir de la señal. El *destino*, que es la persona o la cosa a la cual se le envía el mensaje.

Shannon representó a una fuente de información discreta como un proceso Markov²⁹⁵, e intentó establecer una cantidad que en algún sentido midiese el volumen de información que produce dicho proceso, o mejor, que indicase la velocidad de producción de la información. De existir esa medida, a la que él indicó con el símbolo H , la misma debería cumplir ciertas propiedades:

- a) ser una función de las probabilidades de ocurrencia de los distintos eventos que constituyen el conjunto de la información transmitida. Si se representan con p_1, p_2, \dots, p_n dichas probabilidades, $H=H(p_1, p_2, \dots, p_n)$.
- b) H debería ser una función continua en p_i .
- c) Si todas las p_i son iguales, entonces $p_i = 1/n$ y H debe ser una función monótona creciente de n . Cuanto mayor sea el número de eventos posibles tanto mayor es la incertidumbre en la ocurrencia de uno dado.
- d) Si una selección puede descomponerse en dos, la función original H será igual a la suma ponderada de los valores individuales de las H resultantes.

²⁹⁴ Shannon, C. E. (1948) “A Mathematical Theory of Communication”. *The Bell System Technical Journal*, Vol. 27, pp. 379–423, 623–656, July, October, 1948.

²⁹⁵ Un proceso Markov es un tipo especial de proceso estocástico donde sólo el valor presente de la variable es relevante para predecir el futuro. La historia pasada de la variable y el camino seguido por ésta para llegar al valor presente son irrelevantes.

Sobre la base del cumplimiento de estas propiedades Shannon demuestra que²⁹⁶:

$$H = -k \sum p_i \ln p_i \quad (18)$$

donde k es una constante positiva.

De esta manera, Shannon llegó a una expresión análoga a la del Teorema- H de Boltzmann. Él afirmó que H cumple un papel central en la Teoría de la Información como medida de la información, selección e incertidumbre y llamó a H la entropía del conjunto de probabilidades p_1, p_2, \dots, p_n .

H se torna igual a cero sí y solo sí todas las p_i excepto una son cero y la que no lo es tiene el valor unitario. Esto es, H se anula sólo cuando se tiene la certeza del efecto. En todos los demás casos H es positiva.

Para un dado valor de n , H alcanza el valor máximo, e igual al $\ln n$, cuando todas las p_i son iguales. Esto corresponde con la situación de mayor incertidumbre.

Si bien Shannon equipara su ecuación con la expresión del Teorema- H de Boltzmann no usa ni menciona la constante de Boltzmann. Más aún, dice que la constante k solamente importa para la elección de una unidad de medida.

En la interpretación de Shannon, la entropía es una medida de la falta de información acerca de la evolución de un sistema. Esta concepción ha tenido y tiene seguidores y detractores. En 1965, Andrei Nikolaevich Kolmogorov²⁹⁷ tomando las ideas de Shannon desarrolló una teoría general de los sistemas dinámicos. Esta teoría fue ampliada por varios matemáticos rusos, entre ellos, Dmitrii Victorovich Anosov²⁹⁸, Vladimir Igorevich Arnold²⁹⁹ y Yakov Sinai³⁰⁰.

Entre las objeciones que se suelen formular a la aplicación de la Teoría de la Información a la Termodinámica podemos citar que en la fórmula de Shannon, la entropía es un número mientras que en Termodinámica tiene las dimensiones de energía/temperatura. También se suele hacer notar que si, por algún medio, se pudiese obtener mayor información sobre un sistema sin que se modifiquen sus variables de estado, su entropía disminuiría.

Hubert P. Yockey analizó la aplicación de la teoría de la información a la Biología Molecular y demostró que la entropía de Shannon no hace distinciones significativas entre las secuencias de

²⁹⁶ La demostración de este teorema está dada en el Appendix 2 del artículo citado.

²⁹⁷ **Kolmogorov, A. N. (1965).** "Three Approaches to the Quantitative Definition of Information." Problems of Information Transmission, Springer-Verlag, Berlin.

²⁹⁸ **Anosov, D. V.; Aranson, S.K.; Arnold, V.I.; Bronshtejn, I.U.; Grines, V.Z. (1987)** *Dynamical Systems I* Springer Verlag, Berlin.

²⁹⁹ **Arnold, V.I.; Kozlov, V.V.; Neishtadt, A.I. (1987)** *Dynamical Systems III* Springer Verlag, Berlin.

³⁰⁰ **Sinai, Y.G. (editor) (1989)** *Dynamical Systems II. Ergodic Theory with Applications to Dynamical Systems and Statistical Mechanics*. Springer Verlag, Berlin. **(1994)** *Introduction to Ergodic Theory*. Traducción de V. Scheffer. Princeton University Press.

ADN que codifican la producción de proteínas y secuencias aleatorias de ADN de igual longitud y llega a la conclusión que ambos conceptos de entropía no están correlacionados afirmando "...*The Shannon entropy and the Maxwell-Boltzmann-Gibbs entropy... have nothing to do with each other*"³⁰¹.

Si se considera a la Teoría de la Información como el fundamento de la Mecánica Estadística y a la entropía termodinámica como una consecuencia de esa mecánica, resulta llamativa la poca aplicación de la Teoría de la Información a la resolución de problemas termodinámicos comparada con la contribución que ha hecho la entropía termodinámica a la resolución de innumerables problemas en la Teoría de la Comunicación³⁰².

Si analizamos la ecuación (18) observaremos que siendo la probabilidad $0 \leq p_i \leq 1$ es $\ln p_i \leq 0$. Consecuentemente $p_i \ln p_i \leq 0$ y siendo k una constante positiva, el signo menos hace que la entropía lógica S sea mayor o igual que 0. Ya hemos mencionado que hay multitud de procesos reversibles o irreversibles que van acompañados por una disminución de la entropía, por lo que la formulación de Shannon es aplicable a ciertos tipos de transformaciones pero no a *todas* las transformaciones. Esto descarta su aplicación universal.

§ 3 – 11. Prigogine y la producción de entropía

Ilya Prigogine (1917 – 2004) nació en Moscú, pero su familia emigró de Rusia en 1921 radicándose primero en Alemania y luego en Bélgica. Cursó sus estudios universitarios en la Université Libre de Bruxelles donde se doctoró en 1941. Fue alumno de Théophile De Donder (1873-1957) quien lo interesó por el estudio de los procesos termodinámicos y el análisis de la evolución temporal de los mismos. En 1945 formula su regla de la producción mínima de entropía. En este trabajo, parte de la afirmación de la existencia de una función, la entropía S , que aumenta monótonicamente hasta que alcanza su máximo en el estado de equilibrio termodinámico.

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (19)$$

(donde el signo $>$ corresponde a los procesos irreversibles). Prigogine³⁰³ extiende esta formulación a sistemas que intercambian energía y materia con el mundo exterior para lo cual separa la variación de entropía en dos términos. Uno, $d_e S$, que corresponde a la transferencia de entropía a través de los

³⁰¹ **Yockey, H. P. (1992)** *Information theory and molecular biology* Cambridge University Press. Cambridge. Pág. 313.

³⁰² Véase al respecto **Shannon, C.E. – Weaver, C. E. (1949)**. *The mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press. Urbana IL. **Jaynes, E. T. Phys. Rev.**106 (1957) 620-630. **Jaynes, E. T. Where do we stand on maximum entropy** en Levine, R.P.- Tribus, M. (Ed) (1978) *The Máximum Entropy Formalism*. The MIT Press. Cambridge. Ma. Pág. 15 – 118.

³⁰³ **Prigogine, I. (1947)** *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, These. Bruxelles, 1945. Desoer. Liege.

límites del sistema, y el otro, $d_i S$, que es la entropía producida en el interior del sistema. De modo que la producción total de entropía está dada por

$$dS = d_i S + d_e S \quad (20)$$

Como el Segundo Principio supone que la producción de entropía en el interior del sistema es positiva (o cero).

$$d_i S \geq 0$$

Sin embargo, si en el intercambio con el entorno, el flujo neto de entropía está dirigido hacia el interior del sistema, entonces $d_e S < 0$, y es posible que $|d_e S| > |d_i S|$, lo que implica que $dS < 0$

Para extender la Termodinámica a los procesos de no-equilibrio, necesitaba una expresión explícita para la producción de entropía. Para obtenerla partió de un conjunto de suposiciones. La primera es que aún fuera del equilibrio la entropía depende solamente de las mismas variables que en el equilibrio. Esta es la llamada suposición de “equilibrio local”.

Aceptada esa suposición, obtuvo para la producción de entropía por unidad de tiempo, P ,

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_{\rho} J_{\rho} X_{\rho} \quad (21)$$

donde las J_{ρ} son las velocidades de los distintos procesos irreversibles involucrados (reacciones químicas, flujo de calor, difusión) y las X_{ρ} las correspondientes fuerzas (afinidades, gradientes de temperatura, de potenciales químicos ...) Esta es la fórmula básica de la Termodinámica macroscópica de procesos irreversibles que Prigogine adoptó.

Además de la suposición del equilibrio local, recurrió a otras suposiciones suplementarias³⁰⁴ para deducir la expresión explícita para la producción de entropía (21). Esta fórmula sólo puede ser establecida en las vecindades del equilibrio, vecindades que definen la región de “equilibrio local”.

Como en el equilibrio termodinámico, se verifica simultáneamente que en todos los procesos irreversibles,

$$J_{\rho} = 0 \text{ y } X_{\rho} = 0, \quad (22)$$

Prigogine supuso que, al menos cerca del equilibrio, existen relaciones lineales homogéneas entre los flujos y las fuerzas. Tales esquemas incluyen automáticamente leyes empíricas como la ley de Fourier, que expresa que el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura o la ley de difusión de Fick, que establece que el flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentra-

³⁰⁴ Glansdorff P. - Prigogine, I., (1971) *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience New York. Capítulo II, Pág. 14.

ción. Además supuso que esas relaciones lineales cumplen con las llamadas *Relaciones de Reciprocidad de Onsager*³⁰⁵, que establecen que cuando el flujo J_ρ , correspondiente a un proceso irreversible, ρ , está influenciado por la fuerza X_ρ , del proceso irreversible, ρ' , entonces el flujo $J_{\rho'}$ es también influenciado por la fuerza $X_{\rho'}$ a través los *mismos* coeficientes. Estas relaciones se suelen abreviar

$$L_{\rho\rho'} = L_{\rho'\rho} \quad (23)$$

De esta manera obtuvo, para los procesos termodinámicos irreversibles, la relación

$$J_\rho = \sum L_{\rho\rho'} X_{\rho'} \quad (24)$$

Mediante todas estas suposiciones expresa la producción mínima de entropía, P , como

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV \quad (25)$$

en la que

$$\sigma = \sum_{\rho=1}^n \sum_{\rho'=1}^n L_{\rho\rho'} X_\rho X_{\rho'} \quad (26)$$

y V es el volumen del sistema.

En 1977, le adicionó varias suposiciones más: que las $L_{\rho\rho'}$ usadas en la expansión de los flujos son independientes del tiempo, que el medio es isótropo, que las condiciones de contorno son independientes del tiempo, que el sistema se mantiene isotérmico, que la diferencia de temperaturas entre el sistema y el entorno es infinitesimal, y luego de 12 páginas de desarrollo matemático³⁰⁶ llegó a la conclusión que bajo tales condiciones los sistemas tienden a un estado estacionario en los cuales la disipación de entropía es un mínimo

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad \text{para un estado estacionario}$$

y

$$\frac{dP}{dt} < 0 \quad \text{para estados alejados del estacionario}$$

³⁰⁵ L. Onsager, Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I., *Phys. Rev.* **37**, 405–426 (1931)

³⁰⁶ Nicolis, G. - Prigogine I. (1977) *Self Organization in Nonequilibrium Systems*. J. Wiley & Sons. New York. Págs. 43 – 55.

Este es el resultado del *Teorema de la Producción Mínima de Entropía*, que gobierna el comportamiento de un estado dinámico de la materia caracterizado por la formación de estructuras de no-equilibrio que sólo existen mientras el sistema disipa energía y permanece interactuando con el entorno en forma estacionaria y que Prigogine bautizó como “*estructuras disipativas*”.

El conjunto de suposiciones adoptadas por Prigogine hace que el Teorema de la Producción mínima de entropía sea aplicable a un conjunto muy restringido de sistemas. Esta falta de generalidad es uno de los cuestionamientos más importantes que se le hicieron a Prigogine.

Consciente de lo restringido de ese Teorema, Prigogine se abocó, conjuntamente con Paul Glansdorff y otros colegas de Bruselas, a explorar sistemas que se mantienen bastante alejados del equilibrio en estados en los que las leyes de las fuerzas y de los flujos no son lineales, tratando de establecer un criterio general que sirva también para estados no-lineales alejados del equilibrio. Al cabo de unos 20 años el grupo de investigación de Bruselas elaboró una teoría ampliamente conocida por “*Termodinámica Generalizada*” (aunque, de hecho, el grupo nunca usó esta denominación). Para aplicar los principios termodinámicos a estados alejados del equilibrio, Glansdorff y Prigogine supusieron que en esos estados los sistemas se comportan con un conjunto de sistemas en equilibrio vinculados entre sí *como los retazos de un centón*. De esta manera, la entropía y demás variables termodinámicas dependen de variables como la temperatura y la presión.

El criterio de Glansdorff-Prigogine, hace una afirmación general acerca de la estabilidad de los estados estacionarios. Establece que para cierta “*distancia*” del estado de equilibrio pueden alcanzar un punto de crisis, o punto de bifurcación, en el cual los sistemas “*prefieren*” abandonar el estado estacionario evolucionando hacia otro estado estable.

La importancia de esta posibilidad es que más allá del primer punto de crisis pueden aparecer sorpresivamente estados altamente organizados. Así en algunas reacciones químicas de no-equilibrio se observan cambios regulares de color produciendo los llamados “*relojes químicos*” o, en otros casos, hermosos arabescos de colores. Tales estados dinámicos no están asociados con la producción mínima de entropía por el sistema y la entropía producida es “*exportada*” al entorno.

El criterio de Glansdorff-Prigogine no es un principio universal que guíe la evolución de los procesos irreversibles debido a que lejos del equilibrio hay un enorme rango de comportamientos posibles. La manera en que evolucione con el tiempo un sistema en estados de no-equilibrio puede depender en gran medida de las propiedades dinámicas de sus partículas constituyentes y no meramente de parámetros macroscópicos como la temperatura o la presión. Lejos del equilibrio la más mínima fluctuación puede producir un cambio radical en el comportamiento macroscópico del sistema. Una cantidad enorme de bifurcaciones puede conducir al sistema a un nuevo estado estable de una manera aleatoria. Esas organizaciones estructurales no uniformes de los estados de un sistema, variables en el espacio y el tiempo, son las llamadas “*estructuras disipativas*”, y el desarrollo espontáneo de tales estructuras se conoce como “*auto-organización*”.

Debemos puntualizar que la teoría termodinámica actual no puede aún explicar el comportamiento de los sistemas en estados de no-equilibrio más allá de la primera bifurcación.

Los mayores logros de la teoría de Prigogine se dan en el campo de las reacciones químicas autocatalíticas estableciendo una relación entre la cinética química y la “estructura espacio temporal” de los sistemas reaccionantes.

Un punto importante en la concepción de Prigogine es la asociación de la entropía con la “flecha del tiempo” ya que para describir la evolución unidireccional de los sistemas en estados de no-equilibrio deben construirse modelos matemáticos basados en ecuaciones que muestren de qué manera las variables observables de un sistema cambian con el tiempo.

El mismo Prigogine afirmó³⁰⁷:

“...el Segundo Principio expresa el hecho que los procesos irreversibles conducen a la unidireccionalidad del tiempo. El sentido positivo del tiempo está asociado con el incremento de la entropía. Destaquemos lo fuerte y muy específica que es la manera en la cual la unidireccionalidad del tiempo aparece en el Segundo Principio. De acuerdo con su formulación, lleva a la existencia de una función que tiene propiedades completamente específicas como la expresada por el hecho que en un sistema aislado sólo puede aumentar con el tiempo”³⁰⁸. Tales funciones juegan un importante papel en la teoría moderna de la estabilidad ...”

A lo largo de más de medio siglo, las ideas de Prigogine han cosechado innumerables loas. Se cuentan por millares los autores que siguiendo su teoría han intentado, con mayor o menor éxito, aplicarla a otros campos del conocimiento como la biología, la sociología o la economía.

Otros autores han encontrado reparos que van desde la poca diplomática afirmación de P. Hohenberg: “... *I don't know of a single phenomenon his theory has explained.*”³⁰⁹

Philip W. Anderson, del Santa Fe Institute, quien recibiera el Premio Nobel de Física el mismo año que Prigogine recibió el de Química, se refiere al tema en el artículo escrito en colaboración Daniel L. Stein, “*Broken Symmetry, Emergent Properties, Dissipative Structures, Life: Are They Related?*”³¹⁰:

“Is there a theory of dissipative structures comparable to that of equilibrium structures, explaining the existence of new, stable properties and entities in such systems?”

Contrary to statements in a number of books and articles in this field, we believe that there is no such theory, and it even may be that there are no such structures as they are implied to exist by Prigogine, Haken, and their collaborators. What does exist in this field is

³⁰⁷ Prigogine, I. “*Tiempo, estructura y fluctuaciones*”. Conferencia Nobel 8 de diciembre de 1977.

³⁰⁸ Reiteramos que, en la Termodinámica, la afirmación de que una propiedad “en un sistema aislado sólo puede aumentar con el tiempo” carece de validez, ya que esta disciplina se ocupa de procesos que van de un estado de equilibrio a otro. Si un sistema está en equilibrio y aislado ninguna de sus propiedades puede aumentar (a menos que se destruya el aislamiento y se provoque un cambio desde el entorno)

³⁰⁹ Hohenberg, Pierre, “From Complexity to Perplexity”, *Scientific American*, May 1995

³¹⁰ en Yates, F. E. (ed.), (1987): *Self-Organizing Systems: The Emergence of Order*. Plenum Press, New York, págs. 445 – 457.

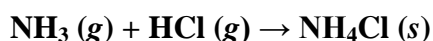
*rather different from Prigogine's speculations and is the subject of intense experimental and theoretical investigation at this time....*³¹¹ [Pág. 447]

*Prigogine and his school have made a series of attempts to build an analogy between these [dissipative far-from-equilibrium systems which form patterns] and the Landau free energy and its dependence on the order parameter, which leads to the important properties of equilibrium broken symmetry systems. The attempt is to generalize the principle of maximum entropy production, which holds near equilibrium in steady-state dissipative systems, and to find some kind of dissipation function whose extremum determines the state. As far as we can see, in the few cases in which this idea can be given concrete meaning, it is simply incorrect. In any case, it is clearly out of context in relation to the observed chaotic behavior of real dissipative systems.*³¹² [Págs.454--455]

En ese artículo Anderson y Stein citan dos trabajos propios donde dan detalles técnicos de su crítica.³¹³

En nuestra opinión, Prigogine ha hecho una contribución importante no sólo a la Cinética Química sino también a la Mecánica Estadística, al poder separar el operador hermítico del movimiento de las partículas en dos partes, una par y otra impar que se corresponden con la reversibilidad de los choques de las partículas y la irreversibilidad de los correspondientes flujos, lo que permite establecer un vínculo entre la dinámica microscópica reversible y la termodinámica macroscópica irreversible.

No coincidimos, en cambio, con asimilar espontaneidad con aumento de entropía. En el campo de la Química hay una enorme cantidad de reacciones que siendo espontáneas van acompañadas de una disminución de entropía. Valga como ejemplo la reacción



³¹¹ ¿Existe una teoría de estructuras disipativas comparable a la de las estructuras de equilibrio, que expliquen, en tales sistemas, la existencia de propiedades y entidades nuevas y estables?

Contrariamente a lo que se afirma en una serie de libros y artículos en este campo, creemos que no existe tal teoría, e incluso puede ser que no existan estructuras tales como Prigogine, Haken y sus colaboradores creen que existen. Lo que existe en este campo es bastante diferente de las especulaciones de Prigogine y es objeto de intensa investigación experimental y teórica en este momento ...

³¹² Prigogine y su escuela han hecho una serie de intentos de construir una analogía entre estos [sistemas disipativos alejados del equilibrio que forman patrones] y la energía libre de Landau y su dependencia del parámetro de orden, lo que conduce a las propiedades importantes de los sistemas en los que se ha roto la simetría del equilibrio. El intento es generalizar el principio de la producción máxima de entropía, que se mantiene cerca del equilibrio en los sistemas disipativos en estados estacionarios, y encontrar algún tipo de función de disipación cuyo estado determina el estado final. Por lo que podemos ver, en los pocos casos en que esta idea se puede dar en sentido concreto, es simplemente incorrecta. En cualquier caso, está claramente fuera de contexto en relación con el comportamiento caótico observado de los sistemas disipativos reales.

³¹³ **Anderson, P. W.**, "Can broken symmetry occur in driven systems?" en G. Nicolis, G. Dewel and P. Turner (eds.), (1981): *Order and Fluctuations in Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, pp. 289-297; y **Stein, D. L.** "Dissipative structures, broken symmetry, and the theory of equilibrium phase transitions," *J. Chem. Phys.* **72**:2869-2874. (1986).

cuya entropía molar estándar es $-284,76 \text{ kJ}$.³¹⁴

Por supuesto que entre el desarrollo teórico, plagado de suposiciones y los fenómenos naturales que dicha teoría trata de explicar hay (y habrá) desajustes más o menos importantes. Pero lo que es evidente es que se ha dado un paso importante en el entendimiento de la Termodinámica del no-equilibrio.

§ 3 - 12. Callen y las lecciones de Tisza

Herbert Bertram Callen publicó en 1960 su *Thermodynamics: an Introduction to the Physical of Equilibrium Thermostatistics and Irreversible Thermodynamics* donde renuncia al desarrollo inductivo convencional de la Termodinámica a favor de un planteamiento basado sobre postulados. En ese libro, siguiendo los lineamientos de Lazlo Tisza introduce una definición bastante original de la Termodinámica:

“La Termodinámica es el estudio de las consecuencias macroscópicas de las innumerables coordenadas atómicas que, en virtud del promedio estadístico, no aparecen explícitamente en la descripción de un sistema dado”.

Luego introduce una definición de calor considerando que es la energía que modifica el movimiento de los átomos:

“... es igualmente posible transferir energía a los modos atómicos de movimiento ocultos que a aquellos que resultan ser macroscópicamente observables. La energía transferida a los modos atómicos ocultos se denomina calor.”

Para poder definir las coordenadas termodinámicas Callen se limita a lo que él llama *sistemas simples*. Pero a diferencia de la concepción de Carathéodory — dada en la sección 3 – 9 — considera a los sistemas simples, no como aquellos que tienen la misma temperatura en todos sus puntos, sino a “sistemas que son macroscópicamente homogéneos, isotropos, desprovistos de carga [eléctrica] y químicamente inertes, que son suficientemente grandes como para que puedan despreciarse los efectos de superficie y que no estén afectados por campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios”.

Afirmando que “*los sistemas macroscópicos poseen energías definidas y precisas, sometidas a un principio de conservación determinado*”, Callen introduce la conservación de la energía como principio.

La formalización de Callen comprende los siguientes postulados:

³¹⁴ Cf. NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties publicadas en *J. Phys. Anc Chem. Reference Data*. II. Supplement 2 (1982)

Postulado I. Existen estados particulares (denominados estados de equilibrio) de los sistemas simples que, desde un punto de vista macroscópico, están caracterizados completamente por la energía interna U , el volumen V y los números de moles N_1, N_2, \dots, N , de los componentes químicos.

Luego de afirmar que el problema básico de la Termodinámica es la determinación del estado de equilibrio final que se alcanza después de eliminar las ligaduras internas de un sistema compuesto aislado³¹⁵, Callen enuncia:

Postulado II. Existe una función (denominada entropía S) de los parámetros extensivos de cualquier³¹⁶ sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas son aquellos que maximizan la entropía respecto del conjunto de los estados de equilibrio ligados.

Según Callen, la relación que da la entropía como función de los parámetros extensivos se denomina *relación fundamental*, si se conoce la relación fundamental de un sistema particular, toda la información termodinámica imaginable concerniente al sistema puede deducirse a partir de ella. Más adelante, expresa:

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

El carácter monótono y creciente de la energía, implica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N} > 0$$

Como $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$, esto es una manera de decir que la temperatura es siempre una cantidad positiva.

Callen también incorpora como postulado el Tercer Principio

Postulado IV. La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual $(\partial U/\partial S)_{V, N_1, \dots, N} = 0$, es decir, en el cero absoluto.

A partir de estos postulados, Callen desarrolla diversos aspectos de la Termodinámica y, en el Capítulo V, enuncia siguiendo a Gibbs:

Principio de entropía máxima. El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace máxima la entropía para el valor dado de la energía total.

³¹⁵ Donde las ligaduras internas son las restricciones físicas que impiden el intercambio de energía, volumen o número de moles entre los sistemas simples que constituyen el sistema compuesto.

³¹⁶ El resaltado es nuestro.

Principio de energía mínima. *El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace mínima la energía para el valor dado de la entropía total.*³¹⁷

Entre las objeciones que se hacen al planteo de Callen se destacan:

Su definición de Termodinámica hace referencia a “variables ocultas” lo que, desde las críticas de Leibniz a Newton, es considerado como una afirmación metafísica.

La concepción de calor que acepta la comunidad científica es un efecto del o sobre el medio exterior y no se acumula en el interior de los cuerpos. Una molécula no tiene calor. Tampoco tiene temperatura ya que esta variable es una propiedad emergente.

Decir que un sistema es homogéneo e isótropo sólo tiene sentido si se especifican sus variables de estado. Una masa de plata es un sistema homogéneo tanto a presión y temperatura ambientes como a 150 °C y 2 bar. En cambio, una masa de agua encerrada en un recipiente es un sistema heterogéneo en condiciones ambientales y homogéneo a 150 °C y 2 bar. Por lo que definir las coordenadas termodinámicas sobre la base de sistemas simples impide su generalización³¹⁸.

Callen caracteriza la condición de equilibrio mediante una constancia de la energía interna, el volumen y el número de moles de cada componente. Esto es sólo válido para sistemas aislados. Un sistema que no esté adiabáticamente aislado y que intercambie calor a volumen constante con su entorno en régimen estacionario, mantiene constantes su energía interna, su volumen y su composición pero no se encuentra en equilibrio termodinámico.

El postulado II es solo aplicable a sistemas *cerrados* que mantengan constante *su composición* (sistemas hidrostáticos), que sean *adiabáticos* que no sufran enfriamiento ni cambios en su estructura cristalina por expansión. Si, por ejemplo, un sistema compuesto está formado por dos compartimientos en el que mediante una pared se mantienen separadas un litro de solución acuosa 1 molar de HCl y un litro de solución acuosa 1 molar de AgNO₃, — ambas a 25 °C — al eliminar la restricción se producirá la reacción $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. Una vez restablecida la temperatura a 25 °C la entropía del sistema habrá disminuido en $114,23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.³¹⁹

La entropía no es continua, ni es una función monótona creciente de la energía. Siendo el cociente entre la energía y la temperatura, la entropía está tan cuantificada como la energía. Además, en la Sección 9.3 de su libro, bajo el título “Discontinuidad de la entropía: calor latente” Callen se ocupa de la discontinuidad de la entropía en las transiciones de fase.

³¹⁷ Callen, H.B., (1981): *Termodinámica*,. Ed. AC, Madrid.

³¹⁸ Además en vez de decir “suficientemente grandes como para que puedan despreciarse los efectos de superficie” Callen debió decir “con una superficie específica lo suficientemente pequeña como para despreciar los efectos superficiales” ya que, por ejemplo, en una tonelada de negro de humo los efectos superficiales son importantísimos.

³¹⁹ La disminución de la entropía está calculada sobre la base de los datos de entropía estándar suministrados por el National Bureau of Standards (U.S.A.), *NBS tables of chemical thermodynamic properties. J. Phys. and Chem. Reference Data*, 11. Supplement 2 (1982)

El mismo Callen reconoce que la derivada de la entropía respecto de la energía a volumen y composición constante puede ser negativa – lo que implica que la temperatura puede tomar valores negativos. A la época en que se publicó el libro ya eran bien conocidas varias transformaciones que ocurren a temperaturas negativas, por ejemplo, la emisión láser.

Callen postula también que la entropía de *cualquier* sistema se anula en el cero absoluto. Esto es sólo cierto para los cristales perfectos de sustancias puras. En el cero absoluto, la entropía de un cristal no perfecto de una sustancia pura y la de cualquier mezcla de sustancias es mayor que cero. El ejemplo típico que figura en la mayoría de los libros de Termodinámica es el del hidrógeno normal que, por ser una mezcla de *o*-H₂ y *p*-H₂, en el cero absoluto tiene una entropía absoluta de $6,2 J K^{-1} mol^{-1}$.

Sobre la base de los contraejemplos dados, se llega a la conclusión de que el “*principio de entropía máxima*” enunciado por Callen, carece de validez general.

3 – 13. Giles y los fundamentos matemáticos de la Termodinámica

En 1964, Robin Giles publicó su *Mathematical Foundations of Thermodynamics*. En ese libro, partiendo de la base de que una teoría física debería consistir idealmente en una estructura matemática conjuntamente con ciertas reglas de interpretación que describan la significación de las cantidades matemáticas en términos de experiencia hace un meticuloso tratamiento formal de la Termodinámica. Sin embargo, él mismo reconoce que las reglas de interpretación serán, en cierta medida, vagas ya que deben usar el lenguaje común³²⁰. Considera que el propósito de una teoría física es el de predecir, que las predicciones útiles solo pueden basarse sobre la “información” que se posee sobre el sistema en estudio y que esta información está siempre relacionada con la historia del sistema. De aquí concluye que el “estado” representa el método de preparación de un sistema³²¹. Sostiene que dos sistemas están en el mismo estado³²² si han sido preparados de la misma manera o, más precisamente, si el método de preparación de ambos sistemas es el mismo.

En el sistema axiomático que desarrolla, parte de 3 términos no definidos: el estado de un sistema al que llama “estado puro”, la adición de estados, que representa mediante el símbolo +, y la transformación de un sistema desde un estado a otro, a la que llama “proceso” y representa mediante el símbolo →.

Así, por ejemplo, dados dos sistemas A y B, al considerarlos juntos, la expresión A + B representa la unión o suma de A y B. Sea A un sistema, la unión de A con una réplica del mismo se simboliza con A + A = 2 A. De esta manera establece que los sistemas gozan de las propiedades asociativa y conmutativa³²³. Pero no sólo postula estas propiedades para los sistemas sino que postula

³²⁰ Giles, R., (1964): *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon Press, New York, p.9.

³²¹ *Idem.* p. 16.

³²² En rigor debió decir en estados “equivalentes”.

³²³ Las propiedades asociativas y conmutativas no pueden generalizarse a todos los sistemas. Serían válidas sólo pa-

que los estados pueden adicionarse. Al respecto dice que si a y b son dos estados entonces $a + b$ es el estado cuyo método de preparación consiste en la performance simultáneamente e independiente de los métodos de preparación correspondientes a los estados a y b ³²⁴.

Si con el transcurso del tiempo el estado de un sistema A cambia, se dice que ha ocurrido un proceso natural, pero se requiere que A sea parte de un sistema más grande I que se mantiene aislado durante el proceso. I contiene, además de A , a todos los sistemas con los que A interactúa durante el proceso. Esto es, Giles contempla la interacción del sistema con su entorno suponiendo que el conjunto sistema - entorno está aislado del medio exterior.

También establece como requisito que si $R_1 + M_1 \rightarrow R_2 + M_2$, es imposible que $R_1 + M_1$ se modifique sin producir algún cambio en $R_2 + M_2$.

En la Sección 1.6 de su libro, Giles expone los axiomas de su formalización:

- (i) *La operación $+$ es asociativa y conmutativa*
- (ii) *Para todo estado a , $a \rightarrow a$ (al tiempo $\tau = 0$ en la regla de interpretación de \rightarrow)*
- (iii) *Para todos los estados a , b y c , si $a \rightarrow b$ y $b \rightarrow c$ entonces $a \rightarrow c$.*
- (iv) *Si $a + c \rightarrow b + c$ entonces $a \rightarrow b$*
- (v) *Se puede conjeturar también que si $a \rightarrow b$ entonces $a + c \rightarrow b + c$. Para ello sólo se requiere que sea posible mantener el estado c sin cambios durante el tiempo τ en el cual a es transformado en b .*
- (vi) *Para todos los estados a , b y c , si $a \rightarrow b$ y $a \rightarrow c$ entonces o $b \rightarrow c$ o $c \rightarrow b$.*³²⁵

Giles considera que esta última propiedad se requiere a fin de poder comparar las “irreversibilidades” de dos procesos naturales irreversibles y a partir de ello construir una función de entropía.

Luego define “proceso formal” como un par ordenado de estados (a,b) en el que a es el estado inicial y b el estado final; estableciendo varios tipos de procesos formales: *naturales* si $a \rightarrow b$; *antinaturales* si $b \rightarrow a$; *reversibles* si $a \rightarrow b$ y $b \rightarrow a$; *imposibles* si $a \nrightarrow b$ y $b \nrightarrow a$; *posibles* si no son imposibles e *irreversibles* si no son reversibles. Esto le permite definir el conjunto \mathcal{P} de proce-

ra aquellos sistemas que no interactúan en absoluto. No sólo no se cumplen en los procesos químicos sino que tampoco hay aditividad en muchos procesos físicos. Así, por ejemplo, la mezcla física de alcohol etílico y agua, en cualquier proporción, va acompañada por una contracción del volumen total.

³²⁴ Esto sólo sería válido si los sistemas a y b estuvieran aislados uno del otro.

³²⁵ **Giles, R. (1964)** *The Mathematical Foundations of Thermodynamics*. Pergamon Press. New York . página 27.

formales cuyos elementos son de 4 tipos: *reversibles, irreversibles naturales, irreversibles anti-naturales e imposibles*.

A su vez, Giles define un conjunto \mathcal{O} no vacío cuyos elementos son los estados de un sistema y postula la operación $+$ y la relación \rightarrow entre sus elementos que satisfacen los siguientes axiomas:³²⁶

Axioma 2.1.1.

(i) *la operación $+$ es asociativa y conmutativa*

(ii) *$a \rightarrow a$*

(iii) *$a \rightarrow b \ \& \ b \rightarrow c \ \ddot{\circ} \ a \rightarrow c$*

(iv) *$a + c \rightarrow b + c \ \dot{\cup} \ a \rightarrow b$*

donde a, b y c son estados cualesquiera

Axioma 2.1.2. Para estados a, b y c cualesquiera

(i) *$a \rightarrow b \ \& \ a \rightarrow c \ \ddot{\circ} \ b \rightarrow c \ \vee \ c \rightarrow b \rightarrow c$*

(ii) *$b \rightarrow a \ \& \ c \rightarrow a \ \ddot{\circ} \ b \rightarrow c \ \vee \ c \rightarrow b \rightarrow c$*

Axioma 2.1.3. *Dados dos estados cualesquiera a y b . Si existen estados x e y tales que $na + x \rightarrow nb + y$ es válido para números enteros positivos suficientemente grandes, entonces $a \rightarrow b$. Esta es una manera de expresar formalmente que el proceso de llevar un sistema desde un estado a hasta un estado b puede lograrse mediante un número apropiado de transformaciones.*

Dados dos procesos (a,b) y (c,d) , si $a = c$ y $b = d$, esos procesos se dicen *equivalentes*. Es decir Giles llama *equivalentes a todos aquellos procesos caracterizados por tener los mismos estados iniciales y finales*. Además, a todos los procesos del tipo (a,a) los llama *procesos cero* ya que no describen cambios en el sistema. Los procesos cero corresponden a las transformaciones cíclicas.

Si (a,b) y (c,d) son dos procesos naturales y ambos ocurren simultáneamente, constituyen un proceso con estado inicial $a + c$ y un estado final $b + d$. Giles lo representa como $(a,b) + (c,d) = (a + c, b + d)$ y toma esta ecuación como la definición de la *suma* de dos procesos formales sean naturales o no. Demuestra que el conjunto \mathcal{P} es un grupo abeliano con elemento cero 0 y con $-(a,b) = (b,a)$, es decir, que el negativo de cualquier proceso se obtiene intercambiando los estados inicial y final. En ese conjunto \mathcal{P} distingue el subgrupo \mathcal{P}_N de los procesos naturales y da la siguiente definición:

³²⁶ *Ídem*. Páginas 30 – 31.

Dados dos procesos α y β escribimos $\alpha \rightarrow \beta$ (o $\beta \leftarrow \alpha$), si y sólo si el proceso $\alpha \rightarrow \beta$ es natural. Se sigue de esta definición que un proceso α es natural si y sólo si $\alpha \rightarrow 0$ y antinatural si $\alpha \leftarrow 0$.³²⁷

La regla de interpretación para lo que Giles llama *proceso natural* es que el proceso es espontáneo o, mejor aún, si no es forzado. Por supuesto que existe infinidad de procesos no forzados que luego de atravesar distintos estados regresan al estado inicial, por caso el movimiento de los planetas u otros movimientos armónicos. Pero también existe infinidad de procesos espontáneos en los que el sistema partiendo de un cierto estado a alcanza un estado final b distinto al de origen, con lo que $(a,b) \neq 0$

Luego establece las propiedades de la relación \rightarrow mediante el teorema:

2.3.3. Para procesos cualesquiera α , β y γ :

- (i) $\alpha \rightarrow \alpha$
- (ii) $\alpha \rightarrow \beta \ \& \ \beta \rightarrow \gamma \ \ddot{\circ} \ \alpha \rightarrow \gamma$
- (iii) $\alpha \rightarrow \beta \ \dot{\cup} \ \alpha + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$
- (iv) $\alpha \rightarrow \beta \ \dot{\cup} \ - \beta \rightarrow - \alpha$

Utilizando el axioma 2.1.2 demuestra que dados dos procesos naturales α y β caracterizados por el hecho de que el estado inicial de uno es el final del otro $\beta \rightarrow \alpha$ o $\alpha \rightarrow \beta$

Giles dedica el Capítulo 3 de su libro a las cantidades físicas que se conservan (energía, momento, momento angular, carga eléctrica, etc.). A esas cantidades las llama *components of content*. Las define como

Definición 3.1.1. *Un componente de contenido Q es una función que asigna a cada estado a un número real $Q(a)$ tal que, para estados a y b cualesquiera*

- (i) $Q(a + b) = Q(a) + Q(b)$
- (ii) $a \rightarrow b \ \ddot{\circ} \ Q(a) = Q(b)$

Para el caso de que el componente de contenido sea la energía, esta definición nos dice que es aditiva respecto de las partes de un sistema y que se conserva en los procesos que ocurren en los sistemas aislados.

³²⁷ Ídem. Página 33

En el Capítulo 4, Giles desarrolla un método para comparar las irreversibilidades de dos procesos naturales irreversibles. Esto le permite construir una escala de irreversibilidades o una *función de irreversibilidad* que permite asignar a cada proceso una medida de su irreversibilidad, medida que es *aditiva* en el sentido que la irreversibilidad de la suma de dos procesos es la suma de sus irreversibilidades. Para ello define

Definición 4.1.1. *Para cualquier proceso α existe una función de irreversibilidad $I(\alpha)$ de valor real que cumple*

$$(i) I(\alpha + \beta) = I(\alpha) + I(\beta)$$

$$(ii) I(\alpha) > 0 \text{ si } \alpha \text{ es natural e irreversible}$$

$$(iii) I(\alpha) = 0 \text{ si } \alpha \text{ es natural y reversible}$$

$$(iv) I(\alpha) < 0 \text{ si } \alpha \text{ es antinatural e irreversible}$$

Luego de demostrar que para cada proceso la función de irreversibilidad tiene un valor único, Giles vincula esa función con la entropía. Para ello considera que basta probar que para cada estado a la entropía S tenga un valor único $S(a)$ y que sea aditiva en el sentido de que $S(a + b) = S(a) + S(b)$ y que para cada proceso (a, b) , $I(a, b) = S(b) - S(a)$. Probada esta igualdad define *procesos mecánicos* como aquellos procesos en los que tanto el estado inicial como el final son estados mecánicos y cuya característica es que si son posibles son reversibles. Luego define *proceso adiabáticamente natural* como aquel que difiere de un proceso natural en un proceso mecánico, del tipo $\alpha = \beta + \mu$, donde β es un proceso natural y μ un proceso mecánico. De manera análoga define *procesos adiabáticamente antinatural*, *adiabáticamente posible* y *adiabáticamente reversible*.

Finalmente, en el Capítulo 6 construye una función $S(a)$ definida para todo estado a que puede ser interpretada como la entropía. Para ello se requiere (y lo demuestra) que, para estados a y b cualesquiera, S tenga las siguientes propiedades:

$$(i) S(a + b) = S(a) + S(b)$$

$$(ii) \text{ Si } (a, b) \text{ es adiabáticamente reversible, entonces } S(a) = S(b)$$

$$(iii) \text{ Si } (a, b) \text{ es adiabáticamente natural pero no adiabáticamente reversible, entonces } S(a) < S(b)$$

Además, como considera que todo proceso mecánico m es reversible $S(m) = 0$

Si bien el trabajo de Giles es muy meritorio en cuanto a la formalización, la misma no puede ser empleada para una gran cantidad de sistemas y procesos. El estado de un sistema queda perfectamente determinado por un grupo reducido de coordenadas termodinámicas. Por ejemplo, para cualquier sistema aislado su estado queda perfectamente definido indicando su energía E , su volumen V y los números de moles de sus componentes N_j . Para un sistema cerrado, su estado queda definido

por su temperatura T , su volumen V y los números de moles de sus componentes. Para un sistema abierto isotérmico pueden ser su presión, su temperatura y los potenciales químicos de sus componentes, etc. Ahora bien, salvo la energía en los sistemas aislados y la masa en los sistemas cerrados, la casi totalidad de las coordenadas termodinámicas no son aditivas. No hace falta buscar en la bibliografía alguna transformación sofisticada para usar como contraejemplo, basta mezclar alcohol etílico y agua (en cualquier proporción) para comprobar que los volúmenes no son aditivos. Esto invalida cualquier generalización acerca de la aditividad de los sistemas (Claro está, excluyendo el caso trivial en que los sistemas que se adicionan estén completamente aislados). Análogamente se invalida cualquier generalización acerca de la aditividad de los estados. Al igual que en los intentos anteriores, Giles trata de demostrar que la entropía aumenta en los procesos naturales irreversibles, algo para lo cual ya hemos presentado contraejemplos.

Por último, en la formalización de Giles no hay ninguna referencia a si la reversibilidad se entiende como la posibilidad de existencia de un proceso inverso como la recuperación del estado inicial.

3 – 14. Lieb e Yngvason. Hacia una nueva formulación matemática

Elliot Lieb y Jacob Yngvason³²⁸ proveen un nuevo intento de clarificar la formulación matemática y el contenido físico de la segunda ley en un extenso artículo de 96 páginas que emplea 15 axiomas a fin de obtener no sólo el Segundo Principio en la forma de un principio de entropía sino demostrar también que la entropía es una función aditiva y extensiva además de otros numerosos resultados. Más aún, desean lograr la mayoría de los resultados sin suponer la diferenciabilidad del espacio de estados.

En su aspecto formal, este trabajo se construye sobre las proposiciones de Carathéodory (1909) y Giles (1964).

Un sistema se representa por un espacio de estados Γ en el cual se define la relación de accesibilidad adiabática³²⁹. Todos los axiomas que se mencionan más adelante están vinculados con esta relación. Más aún, Lieb e Yngvason introducen la operación formal de considerar a dos sistemas en el estado s y t como un sistema compuesto en el estado (s, t) y la operación de “reproducir a escala” un sistema, es decir, la construcción de una copia en la cual todas sus cantidades extensivas son multiplicadas por un factor positivo α . Esto se denota por la multiplicación del estado por α . Esos estados reproducidos a escala αs pertenecen a un espacio de estado “escalado”.

Los principales axiomas de Lieb e Yngvason se aplican a todos los estados $s \in U_\alpha \Gamma(\alpha)$ (y composiciones de esos estados). Ellos son:

³²⁸ Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) “*The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*”, Physics Reports 310, 1-96.

³²⁹ Para los autores, accesibilidad adiabática se define físicamente por el proceso cuyo único efecto neto es el intercambio de energía con una fuente mecánica en el entorno (pág. 12)

A1. REFLEXIVIDAD:

$$s \prec s \quad (27)$$

A2. TRANSITIVIDAD:

$$s \prec t \text{ y } t \prec r \text{ implican } s \prec r \quad (28)$$

A3. CONSISTENCIA:

$$s \prec s' \text{ y } t \prec t' \text{ implican } (s, t) \prec (s', t') \quad (29)$$

A4. INVARIANCIA ESCALAR:

$$\text{Si } s \prec t \text{ entonces } \alpha s \prec \alpha t \text{ para todo } \alpha > 0 \quad (30)$$

A5. FRACCIONAMIENTO Y RECOMBINACIÓN:

$$\forall 0 < \alpha < 1 : s \prec (\alpha s, (1 - \alpha)s) \text{ y } (\alpha s, (1 - \alpha)s) \prec s \quad (31)$$

A6. ESTABILIDAD: Si hay estados t_0 t_1 tales que $(s, \epsilon t_0) \prec (r, \epsilon t_1)$ valen para una secuencia de valores de ϵ que converge a cero, entonces $s \prec r$.

El significado de estos axiomas es bastante claro. Los Axiomas A1 y A2 establecen como requisito la accesibilidad adiabática. El Axioma A3 dice que si cada uno de los subsistemas de un sistema compuesto puede acceder adiabáticamente al otro, también es posible alcanzar esos estados, adiabáticamente, en el sistema compuesto. El Axioma A4 expresa un enunciado análogo para copias expandidas o comprimidas del sistema. El Axioma A5 dice que la separación y la recombinación de los subsistemas son procesos adiabáticos. Esto permite su aplicación, por ejemplo, cuando se introduce o se retira una separación en un fluido. El Axioma A6 de estabilidad expresa, toscamente hablando, la idea de que si dos estados s y r de un sistema son adiabáticamente accesibles, cada vez que el sistema es expandido por un ínfimo segundo sistema, por ejemplo por una partícula de polvo, esos estados deben seguir siendo adiabáticamente accesibles.

Los axiomas anteriores parecen intuitivamente plausibles y físicamente aceptables. Esto no quiere decir que los tenemos que ver como la expresión de principios empíricos. Algunos parecen surgir casi inmediatamente del significado propuesto de la relación, y tienen poco contenido empírico. Otros parecen ser muy capaces de ser violados por objetos físicos arbitrarios. (Consideremos la aplicación del Axioma 5 a un estado próximo a una masa crítica de plutonio), Sin embargo, parece razonable considerar a los axiomas como una definición implícita de “sistema termodinámico”.

Después de enunciar los axiomas anteriores, Lieb e Yngvason formulan las siguientes

HIPÓTESIS DE COMPARABILIDAD:

Para todos los estados s, t en el mismo espacio Γ

$$s \prec t \text{ o } t \prec s. \quad (32)$$

La hipótesis de comparabilidad tiene, como su nombre lo indica, un estatus menor en los axiomas. Se la propone como una caracterización de un tipo particular de sistemas termodinámicos como ser sistemas “simples” y sistemas compuestos por tales sistemas simples.³³¹

Si bien para el desarrollo matemático no se requiere una interpretación física del concepto de accesibilidad adiabática, para sus aplicaciones es necesario tener un entendimiento claro de su significado. Para ello Lieb e Yngvason toman el concepto de Planck

Adiabatic accessibility: A state Y is adiabatically accessible from a state X , in symbols $X \prec Y$, if it is possible to change the state from X to Y by means of an interaction with some device (which may consist of mechanical and electrical parts as well as auxiliary thermodynamic systems) and a weight, in such a way that the device returns to its initial state at the end of the process whereas the weight may have changed its position in a gravitational field³³².

EL PRINCIPIO DE LA ENTROPÍA:

Dada la relación \prec para todos los posibles estados de todos los posibles sistemas, Lieb e Yngvason tratan de codificar esta relación en una función de entropía de acuerdo con un enunciado que expresa el Segundo Principio de la Termodinámica de una manera cuantitativa y precisa:

Hay una función llamada entropía y denotada con S que toma valores reales en todos los estados de todos los sistemas (incluyendo a los compuestos) tal que cumple

a) **Monotonicidad:** Cuando X e Y son estados comparables, entonces

$$X \prec Y \text{ sí y sólo sí } S(X) \leq S(Y) \quad (33)$$

³³⁰ La cláusula “en el mismo espacio” Γ significa que la hipótesis no está propuesta para la comparación de estados en sistemas escalados. Así, no se requiere que podamos transformar adiabáticamente 1 mol de oxígeno en dos moles de oxígeno y viceversa.

³³¹ Téngase presente que el significado presente del término no coincide con el usado por Carathéodory. Para sistemas simples, la hipótesis de comparabilidad no es necesaria en el sentido de Carathéodory.

³³² Accesibilidad adiabática: Un estado Y es adiabáticamente accesible desde un estado X , en símbolos $X \prec Y$, si es posible cambiar el estado de X a Y mediante una interacción con algún dispositivo (que puede consistir en partes mecánicas o eléctricas así como en sistemas termodinámicos auxiliares) y un peso de tal manera que, al final del proceso, el sistema auxiliar retorne a su estado inicial mientras que el peso puede haber cambiado su posición en un campo gravitatorio

- b) *Aditividad y extensividad: Si X e Y son estados de algunos sistemas (posiblemente diferentes) y si (X,Y) denota el correspondiente estado resultante de la composición de ambos sistemas, entonces la entropía es aditiva para esos estados, es decir*

$$S[(X,Y)] = S(X) + S(Y) \quad (34)$$

S es también extensiva, o sea, para $t > 0$ y cada estado X y su copia a escala tX ,

$$S(tX) = tS(X) \quad (35)$$

La cuestión de si este resultado realmente surge de sus suposiciones es algo complicada. Ellos muestran que un caso especial del principio de entropía surge de la suposición de los axiomas A1 – A6 y de la hipótesis de comparabilidad. En particular, se requieren condiciones especiales que expresen (físicamente hablando) que las mezclas y reacciones químicas deben ser excluidas. Para extender el principio más allá de esta restricción se requieren diez axiomas adicionales (tres de los cuales sirven para deducir la hipótesis de la comparabilidad). Y aún entonces sólo se obtiene realmente una forma débil del principio de la entropía antes enunciado en el que se reemplaza en la (33) “sí y sólo sí” por “implica”.

Antes de considerar más detenidamente la interpretación de este resultado, debemos efectuar algunas observaciones sobre esta propuesta.

La propuesta combina precisión matemática con axiomas claros u plausibles y logra un poderoso y notable teorema. Es un verdadero progreso en la formulación del Segundo Principio. Por supuesto que todavía el resultado se aplica sólo a una clase especial de sistemas, pero esto es también el caso de la propuesta de Carathéodory y cuando se eliminan las afirmaciones retóricas, también de la de Planck.

Sin embargo, hay un axioma adicional en la propuesta de Lieb e Yngvason que tiene una conexión más próxima con el principio de Carathéodory. Uno de los axiomas especiales invocados para deducir la hipótesis de comparabilidad es:

PROCESOS IRREVERSIBLES: Para todo $X \in \Gamma$ hay un $Y \in \Gamma$ tal que $X < Y$ y $Y \not\prec X$

Este axioma tiene gran similitud con el principio de Carathéodory: dice que para cada estado hay otro estado adiabáticamente inaccesible. De hecho los autores prueban que en conjunción con otros axiomas este implica lo que ellos llaman principio de Carathéodory.³³³

Sin embargo, el presente axioma es mucho más liberal que el principio de Carathéodory. Primero ya no exige que los estados que son inaccesibles desde X ocurran en cada vecindad local de X . Así este axioma evade la objeción de Planck de que no se tiene acceso empírico a vecindarios arbi-

³³³ Aquí Lieb e Yngvason emplean una formulación del teorema de Carathéodory que se desvía tanto del propio Carathéodory como de la versión de Born. En la página 33 dicen: Carathéodory's Principle: In every neighborhood of every $X \in \Gamma$ there is a point $Z \in \Gamma$ such that $X \overset{A}{\sim} Z$ (X is adiabatically equivalent to Y) is false

trariamente próximos. Más importante aún es que ese axioma está sólo propuesto para caracterizar sistemas “simples” y realmente sirve como (parte de la) definición de esta noción. Esto está en agudo contraste con el principio de Carathéodory, que fue presentado como una ley general de la naturaleza.

Lieb e Yngvason interpretan la relación (33) como diciendo que la entropía debe aumentar en los procesos irreversibles. A primera vista, esta interpretación (y también el nombre del último axioma mencionado) es curiosa ya que accesibilidad adiabática no es lo mismo que reversibilidad. Además, como hemos ejemplificado en la sección 3 - 11 hay innumerables procesos químicos irreversibles que van acompañados por una disminución de la entropía. Para Carathéodory, de acuerdo con la definición dada en la sección 3 - 9, el término no está propuesto para referirse a procesos que ocurren en un recipiente térmicamente aislado. Más aún, explícitamente los autores dan como ejemplo de adiabáticos procesos en los que el sistema cambia por acción de una corriente eléctrica, que puede generar calor en su interior, (con tal que la corriente sea generada por alguna especie de dinamo accionada por el descenso del peso de un cuerpo). La condición de que los sistemas auxiliares regresen a sus estados iniciales tiene fuertes reminiscencias al concepto “reversible” de Planck aunque no son idénticos.

En la página 22 del artículo, los autores concluyen que hay una relación estrecha entre procesos adiabáticos y accesibilidad adiabática. Establecen que la accesibilidad adiabática puede lograrse siempre por un proceso adiabático aplicado a un sistema con la ayuda de un dispositivo mecánico o eléctrico en el medio exterior (que reciba o entregue energía mecánica y cuyo estado original pueda restaurarse por completo mediante la elevación o descenso de un peso en el campo gravitatorio). Más aún, afirman que el proceso adiabático podría simplificarse (si bien esto no es fácil desde el punto de vista experimental) eliminando todas las partes termodinámicas del dispositivo auxiliar, con lo que el proceso sería adiabático para el sistema solamente.

La interpretación que dan los autores al término “adiabático” en mucho más amplia que la que dio Carathéodory. Para el formalismo matemático esto es irrelevante, pero no para su significado físico. Cuánto más amplia es la interpretación de \prec tanto más fuerte es el contenido empírico de los postulados.

Sin embargo, la cuestión nos conduce inmediatamente a un aspecto problemático de la interpretación física propuesta. Ese aspecto se refiere al estado de los sistemas auxiliares en el entorno del sistema. De esta manera, estamos de nuevo confrontando con la vieja y desagradable pregunta ¿cuándo deberíamos decir que el estado de los sistemas del ambiente ha cambiado y cuándo estaremos satisfechos de que sus estados iniciales se hayan recuperado? Como hemos notado anteriormente esta cuestión se vuelve muy complicada cuando los estados de los sistemas auxiliares arbitrarios no están representados por el formalismo termodinámico. De esta manera, la cuestión de cuándo la relación \prec es aplicable no puede decidirse sólo sobre la base del formalismo.

En *Physics Today* de octubre de 2000 se publicaron varios comentarios sobre el trabajo de Lieb e Yngvason. David Siminovitch, de la Universidad de Lethbridge dijo que es una visión fresca so-

bre la entropía y el Segundo Principio, aunque dice que la complejidad matemática de su formulación oscurece un poco la simplicidad física de la idea.

Peter Landsberg sugirió que deberían incluirse las interacciones gravitatorias

Benjamin Crowell, del Fullerton College, consideró que la definición de entropía no es operacional ya que para determinar cual de dos sistemas tiene mayor entropía se deben imaginar una cantidad enorme de procesos hipotéticos que puedan transformar uno en otro. Sólo si se efectúan esas operaciones se puede tener una respuesta definitiva. Considera que quizás sea más apropiado referirse a la definición de Lieb e Yngvason como una metadefinición que establece las propiedades generales que debe tener una verdadera definición de entropía.

Uffink³³⁴ puntualiza que la propuesta formal de Lieb e Yngvason produce una conclusión sorprendente: que es posible construir una formulación precisa del Segundo Principio sin introducir en la discusión la invariancia ante la reversión del tiempo. En consecuencia, el formalismo resultante permanece neutral respecto si la entropía aumenta o disminuye ante la reversión temporal.

La propuesta de Lieb e Yngvason es una versión muy mejorada de la de Carathéodory. Pero parte del “preconcepto” de que la entropía no puede disminuir y además es aplicable a transformaciones adiabáticas, lo que le impide adquirir carácter universal.

§ 3 – 14. Conclusiones

A lo largo de estas páginas hemos realizado una descripción somera de las distintas maneras en que científicos prestigiosos han enunciado el Segundo Principio de la Termodinámica. Las que hemos mencionado son sólo una parte de las formuladas y razones de espacio han impedido comentar las propuestas de otros respetables científicos sobre este tema.

Las concepciones han sido de lo más variadas:

Relación entre el calor intercambiado en una transformación y la temperatura a la cual se produce ese intercambio.

Grado de disipación de la energía.

Grado de inutilidad de la energía para producir trabajo.

Medida del desorden molecular.

Probabilidad de que un sistema se encuentre en un macroestado dado.

Falta de información.

³³⁴ Uffink, J. (2001). *Irreversibility and the second law of thermodynamics*. (Preprint).

Indicador de la dirección del tiempo.

Podríamos agregar varias más, grado de evolución de un sistema, medida de la complejidad de un sistema, etc., que por razones de espacio no hemos podido comentar.

En particular vale la pena puntualizar una objeción a la forma en que se maneja la asociación entre entropía y desorden. Cuando algunos autores sintetizan que la entropía es una medida del desorden de un sistema, suelen poner como ejemplo un recinto con un tabique que separa dos gases diferentes. La remoción del tabique provoca la mezcla de los gases y este proceso espontáneo va acompañado por un aumento de la entropía (aún cuando los gases sean ideales y el sistema esté térmicamente aislado). De allí se suele llegar a la generalización que todo proceso espontáneo va acompañado de un mayor desorden y, por lo tanto, todo proceso espontáneo va acompañado de un aumento de entropía.

Si en el ejemplo que acabamos de mencionar, colocamos a ambos lados del tabique yoduro de hidrógeno y amoníaco, ambos gases en condiciones ambientales, cuando levantemos el tabique se formará un sólido cristalino, yoduro de amonio, cuya estructura es mucha más ordenada que la de los gases iniciales. Este es uno de los tantos ejemplos que muestran que hay procesos espontáneos que van acompañados por una disminución del desorden molecular.

Para no tener que ir al laboratorio a verificar la formación de yoduro de amonio, podemos hacer un experimento más sencillo. En un recipiente de vidrio colocamos agua y aceite comestible. Cerramos el recipiente y agitamos. En ausencia de emulsionantes, la dispersión original alcanzará *espontáneamente* un estado de equilibrio en el cual habrá dos fases bien ordenadas.

En el caso particular de la formación del yoduro de amonio, si la reacción ocurre de manera isotérmica la variación de entropía es negativa.

Existen otros casos, como los que describe Daniel F. Styer³³⁵, en los que en la formación espontánea de mesofases de cristales líquidos puede haber disminución del “orden” molecular y tanto aumento como disminución de entropía. El trabajo de Styer demostró que una solución de cristales líquidos (6OCB) al ser calentada se vuelve isotrópica, es decir, la orientación de sus moléculas es completamente aleatoria o desordenada. Cuando la solución comienza a enfriar se forma una fase nemática en la cual las moléculas dispersas muestran cierta orientación espacial alineándose en torno a un eje común arbitrario lo que hace que la dispersión muestre birrefringencia como si fuese un cristal (no del sistema cúbico). Si el enfriamiento continúa se forma una fase esméctica caracterizada por un mayor ordenamiento de las moléculas dispersas. A un enfriamiento mayor se forma otra fase nemática (menos ordenada). Lo notable de este cambio no es sólo que a una temperatura más baja el ordenamiento molecular es menor, sino que, en algunos casos la transición a una determinada temperatura va acompañada por un aumento de entropía y en otros casos por una disminución de la entropía.

335 Styer, D. F. Insight into entropy. *American Journal of Physics* 68(12): 1090-1096 (December 2000).

El trabajo de Styer permitió establecer que no hay correspondencia entre espontaneidad y desorden y que tampoco hay correspondencia entre desorden y entropía. A partir de este hallazgo, muchos autores cambiaron su concepción sobre que la entropía es una medida del desorden de las partículas. Así Peter W. Atkins que en su libro “*The Second Law*” sostenía esta tesis, al igual que en las siete ediciones de su “*Physical Chemistry*”, en la octava edición (2003) y en las ediciones siguientes, ya no hace referencia al desorden sino que afirma que, tal como se deriva de la Termodinámica Estadística, la entropía es una medida del grado de dispersión de la energía.

Las mayores trabas para establecer un consenso acerca del concepto de entropía y del Segundo Principio son tanto de naturaleza epistemológica como de naturaleza semántica. La reducción o no de la Termodinámica a la Mecánica Estadística genera concepciones dinámicas moleculares del Segundo Principio o comportamientos tipo “caja negra” de los sistemas. También influyen en la diversidad de propuestas las concepciones diferentes de temperatura. Según se considere a esta variable vinculada a las variables mecánicas, a parámetros probabilísticos, se la defina operacionalmente o se la considere un concepto primario, el Segundo Principio adquirirá significados totalmente diferentes.

Es poco frecuente que se haga una distinción entre asimetría temporal e irreversibilidad. La asimetría temporal, en el sentido en que hemos usado este término, se refiere a una ley que permite algunos procesos (o posibles mundos) mientras excluye su reversión en el tiempo. En la mayoría de la literatura filosófica, tales procesos se llaman irreversibles. Pero en Termodinámica se emplea una plétora de otros significados para este término.

También hemos visto las distintas propuestas acerca de lo que es un proceso “reversible”. Algunos consideran que un proceso es reversible si procede tan lentamente que en todo momento las variables de estado del sistema difieren de las correspondientes de equilibrio en cantidades infinitesimales. En este sentido hemos definido el término *umkehrbar* detallando las condiciones en que lo emplearon Carnot, Kelvin (1851), Clausius (1864) y Planck (1897). Este concepto es de crucial importancia por sus formulaciones del Segundo Principio. En la literatura física es más común el término “*reversible*” a pesar de que Carathéodory propuso un término mejor “*cuasiestático*”. Así y todo, el significado que le adjudica Carathéodory es diferente al que le asigna Erenfest – Afanassjewa.

Versión del Segundo Principio	¿Se aplica sólo a ciclos?	¿Es asimétrica temporal?	¿Permite procesos irreversibles?	¿Implica la existencia de procesos irreversibles?	¿Sostiene una irreversibilidad universal?
Teorema de Carnot	sí	sí	sí	no	no
Clausius (1850)	sí	no	sí	no	no
Kelvin (1851)	sí	no	sí	no	no
Kelvin (1852)	no	sí	sí	sí	sí
Kelvin (1855)	sí	no	sí	no	no
Clausius (1865)	no	sí	sí	sí	sí
Clausius (1876)	sí	sí	sí	no	no
Boltzmann (1872)	no	sí	sí	sí	sí

Gibbs (1875)	n.a.	n.a.	sí	no	no
Planck (1897)	no	sí	sí	sí	si
Carathéodory(1909)	no	sí	sí	no	no
Shannon (1948)	no	no	sí	sí	n.a
Giles (1964)	si	no	si	si	sí
Progogine (1971)	no	si	sí	sí	sí
Lieb & Yngvason (1999)	no	no	sí	no	no

Tabla 3 - 1: Diversos aspectos de la flecha del tiempo para varias formulaciones de la segunda ley. Aquí “irreversible” se toma en el sentido de Planck, “n.a.” significa no aplicable.

Otro significado de “*reversible*” es la noción de un proceso cuyo estado inicial puede ser completamente restaurado por algún otro proceso usando algún dispositivo auxiliar disponible en nuestro mundo. Esta es la noción de “*reversible*” de Planck que retoma la de Kelvin (1852). Este concepto es relevante para la flecha del tiempo, si bien no es idéntico a la noción asimetría temporal. En la filosofía de la Física, las discusiones sobre la irreversibilidad y el Segundo Principio parecen haber descuidado largamente esta distinción.

Hemos notado también que las diferentes presentaciones de la Termodinámica Clásica, varían ampliamente tanto en sus formulaciones del Segundo Principio como en sus relaciones con la flecha del tiempo. Aquí, la división principal radica entre los trabajos de Clausius, Kelvin y Planck por un lado y los de Gibbs y Carathéodory por el otro. Además, aún dentro de cada uno de esos “campos” existen distinciones significativas. Quizás la Tabla 3 - 1 sea de ayuda.

Cabe ahora la pregunta: ¿El Segundo Principio, cualesquiera sean las formas de enunciarlo, tiene validez universal? ¿Es aplicable a todo tipo de sistema o a cualquier tipo de transformación? Hagamos una síntesis de las principales formulaciones del siglo XIX:

El Teorema de Carnot, si bien no se considera un enunciado del Segundo Principio, es una afirmación cuya validez está restringida para toda máquina térmica que opere reversiblemente. No es aplicable a transformaciones abiertas y aún en el caso de las máquinas que operando cíclicamente intercambien calor y trabajo con sus entornos esas transformaciones no se realizan reversiblemente ya que efectuadas cuasiestáticamente el tiempo que demora en cumplirse un ciclo sería tan grande que la potencia de esa máquina sería, prácticamente, nula.

Tanto Kelvin como Clausius consideraron en su momento que el Segundo Principio era un enunciado de aplicación universal, pero en las versiones maduras de sus respectivas obras vuelven a las concepciones originales según las cuales este enunciado está restringido a casos particulares de sistemas, — por ejemplo, máquinas térmicas — y/o a determinados tipos de transformaciones, — por ejemplo, transformaciones cíclicas.

La enjundiosa exposición que hizo Boltzmann de su Teorema *H* lo llevó a sostener que el Segundo Principio tenía la validez universal que le confería su deducción a partir de la aplicación de la mecánica newtoniana al comportamiento molecular. Sin embargo, el Teorema de la recurrencia y la objeción de Zermelo lo llevaron a aceptar que ese principio se cumple “casi siempre”.

Josiah Willard Gibbs, si bien encabezó su “*On the Equilibrium...*” con el enunciado universalista de Clausius, en su obra se cuidó muy bien de ratificar ese carácter. Toda la termodinámica gibbsiana se refiere a transformaciones reversibles y a estados de equilibrio, donde no es la entropía la variable que da la pauta de la dirección hacia el equilibrio, sino que es la variación de la energía libre asociada a un proceso la que indica su ocurrencia espontánea o su estado de equilibrio termodinámico.

A través de toda su obra, Planck intentó darle al Segundo Principio un carácter universal y vincular la espontaneidad de los procesos con el aumento de entropía, llegando a escribir “Todas las transformaciones físicas y químicas que ocurren en la Naturaleza proceden de tal manera que la suma de las entropía de todos los cuerpos que participan de alguna manera en el proceso es incrementada. En el caso límite, para procesos reversibles permanece invariable”, pero no pudo dejar de reconocer que la entropía puede disminuir cuando varía la composición química del sistema.

A lo largo de nuestro trabajo hemos dado algunos ejemplos de transformaciones espontáneas que van acompañadas por una disminución de la entropía. En las tablas 3 – 2 y 3- 3 de dan algunos datos termodinámicos que demuestran no sólo la ocurrencia de tales transformaciones sino que el criterio más general de espontaneidad para cualquier transformación que ocurra en un sistema cerrado a una determinada presión y temperatura es la disminución de la energía libre de Gibbs a ellas asociada.

Sustancia	C_p^M (J/Kmol)	S^0 (J/ K mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔG_f^0 (kJ/ mol)
Ag ⁺ (aq)	21,8 ⁽²⁾	72,68 ⁽²⁾	105,58 ⁽²⁾	77,11 ⁽²⁾
AgCl(s)	59,79 ⁽²⁾	96,25 ⁽⁶⁾	127,01 ¹⁰⁾	-109,79 ⁽²⁾
Ba ²⁺ (aq)	ND	9,6 ⁽²⁾	-537,64 ⁽²⁾	-560,77 ⁽²⁾
BaSO ₄ (α,s)	102,096 ⁽⁴⁾	132,100 ⁽⁴⁾	-1470,0 ⁽⁴⁾	-1362,20 ⁽⁴⁾
NH ₄ Br (s)	88,66 ⁽⁶⁾	112,81 ⁽⁶⁾	- 271,54 ⁽⁶⁾	-175,2 ⁽⁵⁾
BaBr ₂ (s)	75,942 ⁽⁴⁾	150,000 ⁽⁴⁾	-752,000 ⁽⁴⁾	-736,80 ⁽⁴⁾
BH ₃ (g)	36,25 ⁽⁵⁾	187,88 ⁽⁶⁾	106,69 ⁽⁶⁾	48,65 ⁽⁵⁾
B ₂ H ₆ (g)	58,07 ⁽⁶⁾	233,17 ⁽⁶⁾	41,00 ⁽⁶⁾	86,7 ⁽⁵⁾
HBO ₂ (s)	ND	48,89 ⁽⁶⁾	- 802,78 ⁽⁶⁾	- 723,4 ⁽⁵⁾
B ₂ O ₃ (s)	62,57 ⁽⁶⁾	53,92 ⁽⁶⁾	-1271,94 ⁽⁶⁾	- 1194,3 ⁽⁵⁾
Br ₂ (l)	75,680 ⁽⁵⁾	152,210 ⁽⁵⁾	0	0
Br ₂ (g)	36,057 ⁽⁵⁾	245,47 ⁽⁵⁾	30,91 ⁽⁵⁾	3,1 ⁽⁵⁾
HBr(g)	29,14 ⁽⁶⁾	198,70 ⁽⁶⁾	-36,44 ⁽⁶⁾	-53,45 ⁽²⁾
Br ₃ B(g)	67,8 ⁽⁵⁾	324,19 ⁽⁶⁾	-204,18 ⁽⁶⁾	-232,5 ⁽⁵⁾
CBr ₄ (s)	144,3 ⁽⁵⁾	212,5 ⁽⁶⁾	29,4 ⁽⁵⁾	47,7 ⁽⁵⁾
PbBr ₂ (s)	79,580 ⁽³⁾	161,100 ⁽³⁾	-276,700 ⁽³⁾	-261,90 ⁽³⁾
Ca ²⁺ (aq)	ND	-53,1 ⁽²⁾	-542,83 ⁽²⁾	-553,58 ⁽²⁾
CaI ₂ (s)	77,15 ⁽⁶⁾	142,0 ⁽⁵⁾	-533,5 ⁽⁵⁾	- 528,9 ⁽⁵⁾

Ca(OH) ₂ (s)	87,45 ⁽⁶⁾	83,36 ⁽⁶⁾	- 986,09 ⁽⁶⁾	-897,5 ⁽⁵⁾
CaCO ₃ (calcita,s)	83,472 ⁽⁴⁾	91,710 ⁽⁴⁾	-1206,60 ⁽⁴⁾	-1128,8 ⁽²⁾
CO (g)	29,141 ⁽³⁾	197,645 ⁽³⁾	-110,536 ⁽³⁾	-117,370 ⁽²⁾
CO ₂ (g)	37,12 ⁽⁶⁾	213,79 ⁽⁶⁾	-393,52 ⁽⁶⁾	-394,36 ⁽²⁾
CO ₃ ²⁻ (aq)	ND	-56,9 ⁽²⁾	-677,14 ⁽²⁾	-527,81 ⁽²⁾
CH ₄ (g)	35,70 ⁽⁵⁾	186,250 ⁽⁶⁾	-74,870 ⁽⁶⁾	-50,72 ⁽²⁾
H ₂ CO (g)	35,40 ⁽²⁾	218,95 ⁽⁶⁾	-115,90 ⁽⁶⁾	-102,53 ⁽²⁾
C ₂ H ₆ (g)	52,63 ⁽²⁾	229,60 ⁽²⁾	- 84,68 ⁽²⁾	- 32,82 ⁽²⁾
C ₂ H ₄ (g)	42,9 ⁽⁵⁾	219,3 ⁽⁵⁾	-52,4 ⁽⁵⁾	68,4 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₂ (g)	44,0 ⁽⁵⁾	200,9 ⁽⁵⁾	227,4 ⁽⁵⁾	209,9 ⁽⁵⁾
CH ₃ CH ₂ I(g)	66,9 ⁽⁵⁾	306,0 ⁽⁵⁾	-8,1 ⁽⁵⁾	19,2 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₅ SH (l)	117,9 ⁽⁵⁾	207,0 ⁽⁵⁾	- 73,6 ⁽⁵⁾	- 5,5 ⁽⁵⁾
CH ₃ COOH (l)	124,3 ⁽⁶⁾	159,80 ⁽⁶⁾	-484,50 ⁽⁶⁾	-389,90 ⁽⁵⁾
C ₂ O ₄ H ₂ (s)	105,9 ⁽⁶⁾	115,6 ⁽⁶⁾	- 828,9 ⁽⁶⁾	- 697,9 ⁽⁵⁾
C ₃ H ₆ O ₃ (s)	113,08 ⁽⁶⁾	142,89 ⁽⁶⁾	-522,3 ⁽⁶⁾	-327,20 ⁽⁵⁾
C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	191,01 ⁽⁶⁾	191,30 ⁽⁶⁾	31,3 ⁽⁶⁾	149,1 ⁽⁶⁾
<i>o</i> -C ₆ H ₅ NH ₂ (NO ₂ (s)	164,4 ⁽⁶⁾	176,0 ⁽³⁾	-12,6 ⁽³⁾	178,2 ⁽³⁾
CCl ₄ (l) ¹	131,3 ⁽¹⁾	214,39 ⁽¹⁾	-128,400 ⁽¹⁾	-58,241 ⁽⁵⁾
(NH ₂) ₂ CO(s)	92,79 ⁽⁶⁾	104,26 ⁽⁶⁾	-333,11 ⁽⁶⁾	-197,33 ⁽²⁾
Cl ₂ (g)	33,90 ⁽¹⁾	223,080 ⁽¹⁾	0	0
Cl ⁻ (aq)	-136,4 ⁽²⁾	56,5 ⁽²⁾	-167,16 ⁽²⁾	-121,33 ⁽²⁾
ClO ₂ (g)	42,0 ⁽⁵⁾	257,22 ⁽⁶⁾	104,60 ⁽⁶⁾	120,5 ⁽⁵⁾
HCl(g)	29,10 ⁽¹⁾	186,90 ⁽¹⁾	-92,310 ⁽¹⁾	-95,30 ⁽²⁾
Fe (α,s)	25,094 ⁽⁶⁾	27,321 ⁽⁶⁾	0	0
FeS (α,s)	50,543 ⁽⁶⁾	60,312 ⁽⁶⁾	-99,621 ⁽⁶⁾	-100,4 ⁽²⁾
Fe(CO) ₅ (s)	170,705 ⁽⁶⁾	439,291 ⁽⁶⁾	-727,850 ⁽⁶⁾	-866,570 ⁽⁵⁾
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	264,722 ⁽⁶⁾	307,524 ⁽⁶⁾	-2582,992 ⁽⁶⁾	-982,62 ⁽¹⁾
Fe ₂ O ₃ (s)	103,7 ⁽⁶⁾	87,4 ⁽⁵⁾	- 825,50 ⁽⁶⁾	- 742,2 ⁽⁵⁾
Fe(OH) ₂ (s)	97,069 ⁽¹⁾	87,864 ⁽¹⁾	-574,045 ⁽¹⁾	- 600,02 ⁽⁴⁾
Fe(OH) ₃ (s)	101,671 ⁽¹⁾	104,600 ⁽¹⁾	-832,616 ⁽¹⁾	- 853,79 ⁽⁴⁾
FeCl ₃ (s)	96,7 ⁽⁵⁾	142,22 ⁽⁶⁾	- 399,41 ⁽⁶⁾	- 334,0 ⁽⁵⁾
H ₂ (g)	28,824 ⁽²⁾	130,684 ⁽²⁾	0	0
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ O (l)	75,32 ⁽²⁾	69,95 ⁽⁶⁾	-285,83 ⁽⁶⁾	-237,17 ⁽²⁾
H ₂ O (g)	33,28 ⁽²⁾	188,84 ⁽⁶⁾	-241,83 ⁽⁶⁾	-228,57 ⁽²⁾
I ₂ (s)	54,440 ⁽⁵⁾	116,139 ⁽⁵⁾	0	0
HI (g)	29,18 ⁽⁶⁾	206,59 ⁽⁶⁾	26,36 ⁽⁶⁾	1,70 ⁽²⁾
NH ₃ (g)	35,64 ⁽⁶⁾	192,77 ⁽⁶⁾	- 45,90 ⁽⁶⁾	-16,45 ⁽²⁾
NH ₄ Cl(s)	86,441 ⁽¹⁾	94,85 ⁽⁶⁾	-314,55 ⁽⁶⁾	-202,87 ⁽²⁾
N ₂ H ₄ (g)	ND	238,66 ⁽⁶⁾	95,35 ⁽⁶⁾	159 ⁽⁴⁾
HNO ₃ (l)	108,87 ⁽²⁾	155,60 ⁽²⁾	-174,10 ⁽²⁾	80,7 ⁽²⁾
O ₂ (g)	29,355 ⁽⁶⁾	205,07 ⁽⁶⁾	0	0
Pb ²⁺ (aq)	ND	10,5 ⁽²⁾	-1,7 ⁽²⁾	-24,43 ⁽²⁾

PbI ₂ (s)	77,570 ⁽³⁾	174,850 ⁽³⁾	-176,000 ⁽³⁾	-173,6 ⁽⁵⁾
PbS (s)	49,499 ⁽³⁾	91,200 ⁽³⁾	-99,475 ⁽³⁾	-98,7 ⁽⁵⁾
PbS ₂ (s)	57,511 ⁽³⁾	286,141 ⁽³⁾	244,049 ⁽³⁾	ND
PbCl ₂ (s)	76,985 ⁽³⁾	135,98 ¹⁰	-359,41 ¹⁰	-314,1 ⁴
P (blanco, s)	23,824 ⁽⁵⁾	41,090 ⁽⁵⁾	0	0
P (g)	20,786 ⁽⁵⁾	163,20 ⁽⁵⁾	316,39 ⁽⁵⁾	278,25 ⁽⁵⁾
PH ₃ (g)	37,10 ⁽⁵⁾	210,24 ⁽⁶⁾	5,47 ⁽⁶⁾	13,4 ⁽⁵⁾
Cl ₃ P (g)	71,8 ⁽⁶⁾	311,8 ⁽⁶⁾	-287,0 ⁽⁶⁾	-267,8 ⁽⁵⁾
Cl ₃ PO (s)	84,9 ⁽⁶⁾	325,5 ⁽⁶⁾	-558,5 ⁽⁶⁾	-512,9 ⁽⁵⁾
P ₄ O ₁₀ (s)	215,569 ⁽⁵⁾	231,000 ⁽⁵⁾	-3010,100 ⁽⁵⁾	-2697,0 ⁽²⁾
S(α,s)	23,674 ⁽²⁾	31,80 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾
SnS(s)	49,245 ⁽³⁾	77,000 ⁽³⁾	-109,662 ⁽³⁾	
SH ₂ (g)	34,255 ⁽⁵⁾	205,816 ⁽⁵⁾	-20,600 ⁽⁵⁾	-33,4 ⁽⁴⁾
H ₂ SO ₄ (l)	138,9 ⁽²⁾	156,90 ⁽²⁾	-813,99 ⁽²⁾	-690,00 ⁽²⁾

⁽¹⁾Chase, M. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998) Monograph N 9. pp. 1 – 1951.

⁽²⁾NASA Glenn Research Center. Chemical equilibrium. En:

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>

⁽³⁾Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (1991) *Thermodynamic properties of individual substances*. Vol. II. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁴⁾Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock Ch.B., (1996) *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, BegellHouse, Inc., New York.

⁽⁵⁾ Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (Editores) (1986) *Thermodynamic properties of individual substances*. Fourth edition. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁶⁾ "Libro del Web de Química del NIST" (National Institute of Standards and Technology). En todos aquellos casos en que hay varios registros para una misma propiedad hemos tomado la más reciente.

Tabla 3 -2. Propiedades termodinámicas de algunas sustancias.

A partir de los datos de la Tabla 3 - 2 hemos calculado los valores de ΔS y ΔG para un número reducido de reacciones que ocurren espontáneamente en condiciones estándar.

Proceso	ΔS^0 (J/K mol)	ΔG^0 (kJ/K mol)
CO ₂ (g) + 2 NH ₃ (g) \dot{Y} (NH ₂)CO(s) + H ₂ O(l)	-425,12	-7,24
4P(g) + 5O ₂ (g) \dot{Y} P ₄ O ₁₀ (s)	-626,87	-3810
HCl(g) + NH ₃ (g) \dot{Y} HN ₄ Cl (s)	-284,82	-91,12
HBr(g) + NH ₃ (g) \dot{Y} NH ₄ Br (s)	-278,66	-105,3
HI(g) + CH ₃ CH ₂ I(g) \dot{Y} C ₂ H ₆ (g g) + I ₂ (s)	-166,85	-54,02

$\text{Br}_3\text{B} (g) + 2 \text{H}_2\text{O} (g) \checkmark \text{HBO}_2(s) + 3 \text{HBr}(g)$	-56,69	-194,11
$\text{CH}_4(g) + 4 \text{Br}_2 (g) \checkmark \text{CBr}_4 (s) + 4\text{HBr} (g)$	-160,83	-127,78
$\text{B}_2\text{H}_6 (g) + 3\text{O}_2 \checkmark \text{B}_2\text{O}_3 (s) + 3 \text{H}_2\text{O} (l)$	-584,61	-1992,51
$\text{H}_2(g) + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}(g) \checkmark 2 \text{C}_2\text{H}_6 (g) + \text{I}_2(s)$	-167,35	-26,64
$2 \text{BH}_3 (g) + 3 \text{O}_2(g) \checkmark \text{B}_2\text{O}_3 (s) + 3 \text{H}_2\text{O} (l)$	-729,09	-2003,11
$3 \text{H}_2\text{CO} (g) \checkmark \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 (s)$	- 513,96	-19,61
$\text{PH}_3(g) + 2 \text{O}_2(g) \checkmark \text{H}_3\text{PO}_4 (s)$	- 509,6	- 1137,7
$\text{ClP}_3(g) + 0,5 \text{O}_2(g) \checkmark \text{Cl}_3\text{PO} (s)$	- 88,84	- 245,1
$\text{C}_2\text{H}_2(g) + 2 \text{O}_2(g) \checkmark \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 (s)$	- 697,9	- 907,8
$4 \text{PCl}_3 (g) + 17 \text{O}_2(g) \checkmark \text{P}_4\text{O}_{10} (s) + 12 \text{ClO}_2 (g)$	- 1415,75	- 179,8
$\text{SH}_2(g) + 2 \text{O}_2(g) \checkmark \text{H}_2\text{SO}_4(l)$	- 459,06	- 656,6
$\text{CH}_4(g) + 4 \text{Cl}_2 (g) \checkmark \text{CCl}_4(l) + 4 \text{HCl} (g)$	-116,58	-388,72
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2 \text{HCl}(g) \checkmark \text{PbCl}_2(s) + 2 \text{H}^+(aq)$	-248,32	-99,07
$\text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \checkmark \text{AgCl}(s)$	-32,93	- 65,57
$\text{SH}_2 (g) + \text{Pb}^{2+}(aq) \checkmark \text{PbS}_2 (g) + 2 \text{H}^+ (aq)$	-135,62	- 40,87
$\text{Ba}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4 (l) \checkmark \text{BaSO}_4(s) + 2 \text{H}^+(aq)$	-34,4	-111,43
$\text{CO} (g) + 0,5 \text{O}_2(g) \checkmark \text{CO}_2 (g)$	- 86,39	- 276,99
$\text{Fe} (\alpha,s) + 5 \text{CO} (g) \checkmark \text{Fe}(\text{CO})_5 (s)$	-576,26	-279,72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(l) + \text{HNO}_3(l) \checkmark o\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{NO}_2)(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	-100,95	-127,29
$2 \text{HI} (g) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (s) \checkmark \text{CaI}_2 (s) + 2 \text{H}_2\text{O} (l)$	-214,64	-109,14
$\text{CO}_2(g) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (s) \checkmark \text{CaCO}_3 (\text{calcita},s) + \text{H}_2\text{O} (l)$	-135,49	-74,11
$3\text{S}(\alpha,s) + 2 \text{Fe}(\alpha,s) + 6 \text{O}_2(g) \checkmark \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (s)$	- 1072,98	-982,62
$6 \text{HCl} (g) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (s) \checkmark 2 \text{FeCl}_3 (g) + 3 \text{H}_2\text{O} (l)$	- 714,51	-65,61
$\text{C}_2\text{H}_4 (g) + \text{SH}_2 (g) \checkmark \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} (l)$	- 217,82	- 40,1
$\text{C}_2\text{H}_2 (g) + 2,5 \text{O}_2 (g) \checkmark 2 \text{CO}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (l)$	-216,05	- 1235,79

Tabla 3 - 3. Valores de ΔS y ΔG para varios procesos isobáricos e isotérmicos (a 25 °C y 1 bar) calculados sobre la base de los datos termodinámicos de la Tabla 3. 2.

Todos los procesos representados mediante las ecuaciones de la Tabla 3 – 3 ocurren espontáneamente en las condiciones estándar y, regulando adecuadamente las condiciones exteriores pueden efectuarse de manera completamente irreversible. Observamos que, de acuerdo con lo que enseña la Termodinámica, *todos van acompañados por una disminución de la energía libre*. En todos los procesos que hemos seleccionado hay una disminución de la entropía. No son los únicos que tienen esta característica. Así como hay miles y miles de procesos espontáneos que, ocurriendo a presión y temperatura constantes, van acompañados por un aumento de entropía, también hay miles de procesos isobáricos e isotérmicos espontáneos en los que la entropía disminuye.

Si observamos las primeras 15 ecuaciones de la Tabla 3 - 3 notaremos que en todas ellas, las especies del estado inicial son gases, mientras que en el estado final hay, al menos un sólido cristalino. Estos no son casos aislados sino que se pueden generalizar mediante el siguiente enunciado, válido tanto para procesos reversibles como irreversibles:

En toda transformación isobárica e isotérmica de un sistema cerrado³³⁶ en que en el estado inicial todos los componentes son gaseosos y en el estado final hay, al menos, un sólido cristalino, la entropía disminuye.

Además de procesos isotérmicos e isobáricos, hay también procesos *adiabáticos* irreversibles en los que la entropía disminuye. Esto parece paradójico, ya que, por definición, la entropía resulta del cociente entre el calor intercambiado reversiblemente con una fuente del medio exterior y la temperatura de esa fuente ¿Cómo se explica entonces que haya variación de entropía en un proceso adiabático, si en él no hay intercambio de calor con el medio exterior? La respuesta se encuentra recordando que la entropía es función de estado, es decir, su variación depende del estado inicial y del estado final y no de la manera en que se efectuó la modificación.

Proceso	Temperatura	ΔH (kJ/K mol)	ΔS (J/K mol)
$C_6H_6(g) \checkmark C_6H_6(l)$	353,3	30,8	-87,2
$CS_2(g) \checkmark CS_2(l)$	319,4	26,74	-83,7
$CCl_4(g) \checkmark CCl_4(l)$	349,9	30,00	-85,8
$C_6H_{12}(g) \checkmark C_6H_{12}(l)$	353,9	30,1	-85,1
$C_{10}H_{22}(g) \checkmark C_{10}H_{22}(l)$	447,2	38,75	-86,7
$(CH_3)_2O(g) \checkmark (CH_3)_2O(l)$	250,1	21,51	-86,0
$CH_3CH_2OH(g) \checkmark CH_3CH_2OH(l)$	351,5	38,6	-110,0
$H_2S(g) \checkmark HS_2(l)$	212,8	18,7	-87,9
$Hg(g) \checkmark Hg(l)$	629,8	59,3	-94,2
$CH_4(g) \checkmark CH_4(l)$	111,7	8,18	-73,2
$CH_3OH(g) \checkmark CH_3OH(l)$	337,9	35,21	-104,1
$H_2O(g) \checkmark H_2O(l)$	373,15	44,14	-108,9

Tabla 3 – 4. Entropías estándar de condensación de vapores en su temperatura de condensación normal. Adaptado de **Atkins, P. W.(1999)** *Physical Chemistry* Sixth edition. Oxford University Press, Oxford, página 931.

En las transformaciones adiabáticas, la variación de entropía puede lograrse a costa de la variación de la energía interna del sistema ya que la energía que el sistema entrega al entorno como trabajo de expansión debe compensarse de esta manera. De hecho, la expansión adiabática estrangula-

³³⁶ La referencia a sistemas cerrados es imprescindible debido a que la entropía es una coordenada extensiva.

da (efecto Joule – Thomson) de un gas que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión permite su licuefacción³³⁷. En la Tabla 3 – 4 se dan las variaciones de entropía asociadas a la condensación de 1 mol de varios gases a sus temperaturas de ebullición normales.

Hay muchos enunciados que de un modo u otro afirman la imposibilidad de que la entropía de un sistema *aislado* disminuya. El hecho de que el sistema esté aislado implica que ningún efecto exterior puede inducir una modificación en tal sistema. Como la Termodinámica se ocupa de procesos que van desde un estado de equilibrio a otro, ya sea mediante transformaciones irreversibles o reversibles, para justificar tal aserto se suele considerar la posibilidad de introducir en el sistema algún tipo de mecanismo que inicie alguna transformación en el sistema aislado. El primer mecanismo fue propuesto por Maxwell en 1867 para inducir en las moléculas de un gas un comportamiento opuesto al que establece el Segundo Principio. Ese mecanismo, bautizado por Lord Kelvin en 1874 como “demonio de Maxwell”, funcionaba de la siguiente manera. En un recipiente que encierra una masa gaseosa hay una enorme cantidad de moléculas que se mueven en todas direcciones a distintas velocidades. Se divide el recipiente mediante una pared delgada que tiene un pequeño agujero y un ser diminuto, abre y cierra el agujero de modo que hacia uno de los compartimientos sólo pasen las moléculas más rápidas y hacia el otro las más lentas. Como las moléculas rápidas tienen mayor energía, uno de los compartimientos se va calentando y el otro enfriando sin que se intercambie trabajo con el exterior, lo que en vista a la postulación de Clausius viola el Segundo Principio.

El “demonio de Maxwell, que es un tipo de los que hoy se llaman “demonios de temperatura”³³⁸, fue ampliamente comentado y, de alguna manera contribuyó al desarrollo de la Termodinámica Estadística.

Notemos que la presencia del demonio no debe introducir un cambio adicional a la entropía del sistema y debería ser capaz de detectar velocidades individuales dentro de un gas, pero hasta el momento no se conoce ningún dispositivo que sea capaz de lograr esto sin un gasto de trabajo y sin disipación de calor.

A lo largo de más de medio siglo, autores como Smoluchowski³³⁹, Leo Szilard³⁴⁰ Leon Brillouin³⁴¹ y Charles Bennett³⁴² han tratado de “exorcisar” al demonio de Maxwell mediante desarrollos teóricos que tratan de cuantificar el cambio de entropía que se produce por la inclusión del demonio y

³³⁷ Precisamente, mediante expansiones adiabáticas irreversibles y recompresiones isotérmicas del gas expandido ya a fines del siglo XIX se lograron temperaturas tan bajas como para licuar el aire y hoy en día es el método usual para licuar el helio (4,5 K)

³³⁸ También hay “demonios de presión”, de “transferencia de masa”, etc.

³³⁹ **von Smoluchowski, M.**, ‘Experimentell Nachweisbare der Ublichen Thermodynamik Widersprechende Molekularphänemone, *Physikalische Zeitung* 13, 1069–1080, (1912).

³⁴⁰ **Szilard, L.**, “On the decrease of entropy in a thermodynamic system by intelligent beings”, *Zeitschrift fur physik*, (53, 840- 856), 1929.

³⁴¹ **Brillouin, L.**, “Maxwell’s Demon cannot operate: Information and Entropy”, *I, J. Appl. Phys.*, (22, 334-337), 1951a.

³⁴² **Bennett C.H.**, ‘Demons, Engines and the Second Law,’ *Scientific American* 257, 108–116 (1987).

mostrar que no se viola el Segundo Principio. Y esto es sólo para una transformación simple de un gas. En transformaciones más complejas, los cálculos de la variación de entropía incorporada con el demonio, más la de todos los dispositivos auxiliares que éste emplea, sumado a la dificultad práctica de determinarlas experimentalmente (ya que el sistema está aislado) hacen prácticamente imposible cuantificar los cambios de entropía. Por ello, en ausencia de demonios, sólo tiene sentido termodinámico afirmar que en un sistema aislado, la entropía permanece constante.

En cuanto a las principales formulaciones efectuadas en el siglo XX podemos concluir:

Carathéodory intentó una formulación matemática del Segundo Principio, pero sólo pudo aplicarla a los sistemas simples. Similarmente, Lieb e Yngvason se limitaron a ese tipo de sistemas, descartando cualquier intento de generalizar el Segundo Principio a todo sistema y a cualquier transformación.

Callen intentó formalizar la Termodinámica a partir de lo que él llamó “sistemas simples” pero esos sistemas dejan de ser simples por un cambio adecuado de las variables de estado. Además, la entropía no es *continua* así como tampoco es una función continua de las variables de estado y no siempre aumenta en los procesos irreversibles.

Giles trató de demostrar a partir del axioma “la función de irreversibilidad de todo proceso natural irreversible” aumenta que la entropía de todo proceso natural irreversible siempre aumenta. Pero sus axiomas son refutados por los resultados experimentales.

Las propuestas realizadas por Prigogine, estuvieron siempre acotadas por un número considerable de restricciones, por lo que su concepción del Segundo Principio y la manera en que se produce la entropía sólo son aplicables a un número reducido de sistemas.

No hemos encontrado en la bibliografía contemporánea otras interpretaciones del Segundo Principio que le confieran, con suficiente fundamento, carácter universal. Por lo que, a más de siglo y medio de sus primeros enunciados, no hay un criterio unánime acerca de su significado y alcance.

Nuestras conclusiones no significan que la Termodinámica (Clásica o Estadística) sea una disciplina de escaso valor predictivo. Muy por el contrario, somos conscientes de que la energía es lo que mueve todo en la porción del Universo que conocemos y que el Segundo Principio, a pesar de no ser aplicable a cuanta transformación termodinámica uno pretenda, es una herramienta valiosa para minimizar la disipación de la energía lo que redundará en una mejor calidad de vida. La máquina de Watt, que tanto contribuyó al desarrollo humano, tenía apenas un magro 10% de eficiencia. La Termodinámica ha contribuido a la mejora de las eficiencias de distintos dispositivos y hoy en día hay celdas de conductividad que son capaces de transformar en trabajo hasta el 90% de la energía que consumen. Falta mucho por investigar, especialmente en aquellos casos en que los sistemas están alejados del equilibrio, y las limitaciones del Segundo Principio no son obstáculos para el logro de esos objetivos.

Bibliografía

- Abou Salem, W. K. - Fröhlich, J.** *Status of the Fundamental Laws of Thermodynamics*. arXiv:math-ph/0604067 v2 2 May 2006
- Atkins, P. W. (1994)** *The 2nd Law. Energy, Chaos and Form*. W. H. Freeman and Co. New York.
- Bertrand, J.L.F. (1887)**. *Thermodynamique*. Gauthier-Villars. Paris. Reimpresión electrónica. Gallica. 1995.
- Bridgman, P. W. (1941)** *The Nature of Thermodynamics*. First HARPER TORCHBOOK edition. Gloucester. Mass. 1969.
- Callen, H. B. (1981)** *Termodinámica*. Ed. AC. Madrid.
- Carathéodory, C. (1909)** 'Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik', *Mathematische Annalen* 67, 355-386. Traducción al inglés de J. Kestin, en Kestin J.(ed) (1976). pp. 229- 256.
- Clausius, J.R.E. (1864)** *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Vol. 1. F. Vieweg. Braunschweig Reproducción electrónica. Gallica. 1995
- Eddington, A. (1935)** *The Nature of the Physical World*. J.M. Dent & Sons. London.
- Einstein, A. (1948)** "Autobiographical notes", en P.A. Schilpp, ed., *The Einstein Philosopher Scientist*, La Salle. Open Court.
- Giles, R. (1964)** *Mathematical Foundations of Thermodynamics*. Pergamon Press. New York.
- Glasstone, S. (1974)** *Termodinámica para Químicos*. Aguilar. Madrid.
- Hoffman, D., (2010)**: *Max Planck und die Moderne Physik*, Springer, Heidelberg.
- Isnardi, T. (1972)** *Termodinámica*. EUDEBA. Buenos Aires.
- Kestin, J. (ed.) (1976)** *The Second Law of Thermodynamics*. Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg, Pennsylvania.
- Leland, T. W. (Jr). (2000)** *Basic Principles of Classical and Statistical Thermodynamics*. Editado por G. Ali Mansoori. *Department of Chemical Engineering, University of Illinois*. Chicago.
- Lieb, E. - Yngvason, J.** *A fresh look at entropy and the Second Law of Thermodynamics* arXiv: math-ph/003028 v1 24 Mar 2000.
- Lieb, E. - Yngvason, J.** *The Mathematical Structure of the Second Law of Thermodynamics*. Preprint ESI. Vienna. 2002.
- Lieb, E. - Yngvason, J.** "The physics and mathematics of the second law of thermodynamics", *Physics Reports* 310, 1-96, (1999) erratum 314 (1999), 669.
- Mendoza, E. (1960)** *Reflections on the Motive Power of Fire by Sadi Carnot and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by 'E. Clapeyron and R.Clausius* Dover Publishing Co. New York.
- Papp, D. (1945)** *Historia de la Física. Desde Galileo hasta los umbrales del siglo XX*. Espasa-Calpe Argentina S. A. Buenos Aires.
- Planck, M. (1948)** *Wissenschaftliche Selbstbiographie* J.A. Barth. Leipzig.
- Planck, M. (1945)** *Treatise on Thermodynamics*, (Traducción de A. Ogg de la séptima edición alemana). Dover Publishing Co. New York.

Pogliani, L. - Berberan-Santos, M. N. “Constantin Carathéodory and the axiomatic Thermodynamics”. *Journal of Mathematical Chemistry* Vol. 28, Nos. 1–3, 2000

Prigogine, I. (1980) *From Being to Becoming*, W.H. Freeman and Co. San Francisco

Prigogine, I. (1997) *The end of Certainty. Time, Chaos and the New Laws of Nature*. The Free Press. New York.

Thomson, William, (1882) *Mathematical and Physical Papers*, vol. 1 Cambridge University Press. Reimpresión Adamant Media Corporation. 1995.

von Helmholtz H. L. F. (1863) *On The Conservation Of Force*.

Williard Gibbs, J. (1906) *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Vol. 1, *Thermodynamics*, (London: Longmans). Reprinted by (Woodbridge, Connecticut: Ox Bow Press, 1993).

Zemansky, M. W. - Dittman R.H. (1996) *Heat and Thermodynamics* 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y.

Uffink, J. (2001): *Irreversibility and the second law of thermodynamics*. En phys.uu.nl/~wwwgrnsl/jos/...dresden.pdf

Uffink, J. (2001): *Bluff your way in the Second Law of Thermodynamics*, en: <http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/Uffink.pdf>

INVESTIGACIÓN SOBRE LOS FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA

C. Carathéodory

“Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik“

Math. Ann. (Berlin) **67**, 355- 386 (1909)

Introducción

La proposición de que la disciplina termodinámica puede ser justificada sin recurrir a ninguna hipótesis que no pueda ser verificada experimentalmente debe ser considerada como uno de los resultados más notables de la investigación en termodinámica que se ha logrado durante el siglo pasado. El punto de vista adoptado por la mayoría de los autores que participaron en los últimos cincuenta años – esto es, después del gran descubrimiento de R. Mayer – las mediciones de Joule y el trabajo fundamental de Clausius y W. Thomson son, esencialmente, los siguientes:

Existe una cantidad física llamada calor que no se identifica con las cantidades mecánicas (masa, fuerza, presión, etc.,) y cuyas variaciones pueden ser determinadas por mediciones calorimétricas. En ciertas circunstancias el calor tiene la propiedad de que se torna equivalente al trabajo mecánico ordinario. Además, cuando dos cuerpos que están a diferentes temperaturas se ponen en contacto, el calor siempre pasa del más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta.

A pesar de que no se han hecho otras suposiciones respecto de la naturaleza del calor, fue posible construir una teoría cuyos resultados están siempre de acuerdo con la experiencia. La comprensión de esta teoría fue posteriormente facilitada por la introducción de una nueva cantidad, la energía, cuya importancia para toda la física se fue revelando lentamente con el transcurso del tiempo. Esta cantidad física tiene la propiedad de depender solamente del estado instantáneo de las diversas sustancias bajo consideración. Esta es una ventaja no compartida por el calor.

La Primera ley de la termodinámica se ha transformado en una *definición* de la energía y establece que esta cantidad puede ser siempre determinada con la ayuda de mediciones mecánicas y calorimétricas.

Ahora, algunos autores ya han informado que tal proposición esconde un elemento concluyente³⁴³. *Es posible desarrollar completamente la teoría sin suponer la existencia del calor, esto es, de una cantidad que es de naturaleza diferente a las cantidades mecánicas usuales.*

El propósito del presente trabajo es el de presentar todo esto en detalle y de la forma más clara posible. Naturalmente, es posible construir una teoría física de maneras muy diferentes. He elegido una disposición de las conclusiones que difieren lo menos posible de las pruebas clásicas y que aún nos permite reconocer el paralelismo que debe existir entre las afirmaciones de la teoría y las imágenes que ofrecen las mediciones reales.

La característica esencial que se da en esta presentación consiste en el hecho de que conceptos tales como “adiabático” o “adiabáticamente aislado” se definen con la ayuda de propiedades físicas y no, como es usual, reducidos al concepto de energía. En tales circunstancias, se torna posible establecer el axioma de la primera ley de modo que corresponda exactamente al dispositivo experimental de Joule si consideramos al calorímetro empleado en ese experimento como un sistema adiabáticamente aislado.

En lo que concierne al segundo axioma, he elegido una definición que está estrechamente vinculada a la de Planck, sin embargo, esta última ha sido modificada apropiadamente a fin de tomar en cuenta que los conceptos de calor y cantidad de calor no han sido todavía definidos.

He examinado en detalle las condiciones bajo las cuales un proceso adiabático se vuelve reversible o, más precisamente, un conjunto de condiciones suficientes para que eso sea así. De esta manera, he llegado a la definición de ciertos sistemas termodinámicos que pueden ser llamados “simples” porque pueden ser tratados de la misma manera que los sistemas más simples que se conocen en la termodinámica. Esas condiciones difieren de aquellas que han sido presentadas por Bryan en el artículo de su Enciclopedia³⁴⁴ citado anteriormente.

Más aún, se tornó necesario hacer uso de un teorema de la teoría de las ecuaciones diferenciales pfaffianas de las cuales doy una prueba simple en la cuarta sección. Esto se ha hecho a fin de permitirnos considerar sistemas dotados, desde el inicio, de un número arbitrario de grados de libertad antes que referirnos a las propiedades de los ciclos de Carnot que aún son ampliamente utilizados y que pueden ser clara y fácilmente aplicados sólo en relación a sistemas con dos grados de libertad.

Finalmente, quiero señalar el hecho de que, inicialmente, el concepto de temperatura no ha sido incluido entre las coordenadas. En cambio, lo he definido como el resultado de ciertas condiciones que serán establecidas en la página 28 (244). Las razones para preferir esta formulación de la tem-

³⁴³ Bryan, “Thermodynamics”, *Enzyklopädie der mathem. Wiss.* Vol. 3. P. 81. Perrin. “Le contenu essentiel des principes de la Thermodynamique” *Bull. de la soc. Franç. de philos.* V. VI. 1906. p. 8.

³⁴⁴ Loc. Cit. P. 80

peratura se bosquejan brevemente en la sección de las conclusiones; ellas resultan de ciertas consideraciones que se han originado de un análisis de la radiación.

1. DEFINICIONES

La investigación subsiguiente se dedica a la descripción de las propiedades térmicas de los sistemas que consisten en diferentes sustancias químicas.

Los principios generales que nos servirán para alcanzar tal descripción aparecen en su completa generalidad cuando consideramos, por cuestiones de brevedad, un problema más concreto y hacemos las mismas suposiciones que las adoptadas por Gibbs en la primer parte de su tratado fundamental “Sobre el equilibrio de las sustancias heterogéneas”.³⁴⁵

Al final de este trabajo, indicaremos cómo se pueden analizar otras cuestiones con la ayuda de los mismos principios.

De esta manera, siguiendo a Gibbs³⁴⁶, postularemos que existen sistemas S que, cuando se encuentran en equilibrio, consisten en un número finito α de partes homogéneas líquidas o gaseosas, — las “fases”

$$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$$

del sistema — y que pueden despreciarse todas las fuerzas que actúan a distancias, como la gravitatoria o la electromagnética, así como las fuerzas de capilaridad.³⁴⁷

De esta manera, los sistemas S que queremos considerar quedan *definidos* cuando se le asocian ciertas propiedades de modo tal que los caracterizan completamente.

Para este propósito, consideraremos un estado arbitrario de equilibrio de S y examinaremos sus fases

$$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$$

una por una. A cada fase ϕ_i la asociaremos con dos clases de propiedades: primero, ciertas características que definen la composición química de ϕ_i de modo que podamos enumerar las sustancias y compuestos presentes en ϕ_i ; en segundo lugar indicaremos *valores numéricos* que se obtienen con la ayuda de *mediciones*. Esos números representan las siguientes cantidades:

el volumen total V_i de la fase ϕ_i

³⁴⁵ J.W. Gibbs. *Scientific Papers*, Vol. 1. p. 55.

³⁴⁶ *Loc. Cit.* P. 62.

³⁴⁷ Las consecuencias de estas dos últimas condiciones se muestran sólo en el segundo párrafo.

la presión p_i ejercida sobre los cuerpos contiguos por la fase considerada.

Las cantidades

$$m_{1i}, m_{2i}, \dots, m_{\beta i}$$

de las varias sustancias y compuestos que existen en cada unidad de volumen de ϕ_i .

Por ejemplo, si la primera fase ϕ_1 consiste en una solución de sal común en agua, supondremos que, para nuestra teoría, un estado determinado de equilibrio de esta fase está completamente definido con la ayuda de los números V_1, p_1 y una ecuación simbólica tal como



Todas las fases quedan completamente caracterizadas por ecuaciones simbólicas como la Ec. (1) y por un conjunto de números

$$V_i, p_i, m_{\kappa i} \quad i = 1, 2, \dots, \alpha \quad \kappa = 1, 2, \dots, \beta \quad (2)$$

Sin embargo, el sistema total S todavía no ha sido completamente caracterizado, ya que debemos tomar en cuenta las propiedades de S que surgen como resultado del contacto de las fases entre ellas, por un lado y de las fases con las paredes del recipiente que las contiene por el otro.

Supondremos que la masa de las paredes es tan pequeña que nuestros resultados no serán afectados por el hecho de no haber incluido a las paredes entre las fases ϕ_i . En una teoría más general, en la que entre las fases pudieran existir cuerpos sólidos isotrópicos y sólidos cristalinos, tal restricción desaparecería automáticamente.

Las propiedades físicas de las paredes de los recipientes que contienen una o más fases, se presentan de varias maneras.

Un recipiente Γ de esta clase puede tener, por ejemplo, la propiedad de que las fases presentes en él estén en equilibrio y que los valores numéricos (2) establecidos para ellos se mantengan constantes cuando los cuerpos presentes fuera del recipiente sufren modificaciones, con la restricción de que Γ se mantenga en reposo y conserve su contorno original. Un frasco térmico constituye un ejemplo práctico de tal tipo de recipiente. Sin embargo, deseo explícitamente enfatizar que las paredes de Γ no necesariamente deben ser rígidas, ya que es posible imaginar un recipiente Γ perfectamente deformable que posee las propiedades antedichas; en tales casos, los cambios en los cuerpos presentes en su exterior deben restringirse de modo que la presión ejercida sobre Γ no lo deforme.

Un recipiente provisto de tales propiedades se llama *adiabático* y las fases encerradas en él se designan como *adiabáticamente aisladas*.

Si se mantienen en contacto dos fases ϕ_1 y ϕ_2 a través de una pared adiabática rígida, es posible afirmar – por analogía con la definición anterior – que tal contacto no impone una ecuación restric-

tiva entre $V_1, p_1, m_{\kappa 1}$ y $V_2, p_2, m_{\kappa 2}$; en otras palabras, a ambos lados de la pared pueden coexistir dos estados arbitrarios de equilibrios de dos fases de S .

En el caso de otras paredes rígidas, el equilibrio puede existir solo bajo la condición de que se satisfagan una o más relaciones de la forma

$$F(V_1, p_1, m_{\kappa 1}; V_2, p_2, m_{\kappa 2}) = 0 \quad (3)$$

Entonces, se dice que la pared es *permeable*. Una pared puede ser sólo permeable al “calor” o, además, a otras sustancias químicas con las cuales entre en contacto. También pueden surgir relaciones más complicadas. En cada caso particular, es necesario *definir* qué significan las diversas expresiones usadas. Esto se hace *experimentalmente* estableciendo la forma de una ecuación de restricción del tipo (3) que describa las propiedades termodinámicas de la pared considerada. Cuando las paredes son, además, deformables, es necesario agregar la condición de que la presión es la misma sobre ambas caras.

Cuando dos fases ϕ_1 y ϕ_2 se mantienen en contacto en ausencia de una pared, las condiciones (3) para el equilibrio continúan siendo aplicables.

El descubrimiento de todas las relaciones de este tipo constituye uno de los principales problemas de la termodinámica experimental; a lo largo de este trabajo examinaremos las más importantes.

Denotemos ahora los valores numéricos (2) de manera uniforme mediante

$$c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda} \quad (4)$$

Por ahora, es suficiente saber que, para asegurar la existencia de equilibrio, ellas deber satisfacer un número de ecuaciones mutuamente independientes

$$\begin{aligned} F_1(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= 0 \\ F_2(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ F_\lambda(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Ahora supondremos que es posible determinar *todas* las ecuaciones de esta clase que son válidas para S . Esto significa que podemos establecer, experimentalmente, estados de equilibrio para cada combinación de los números (4) que satisfagan las condiciones (5). La experiencia enseña que esto es posible en cada caso concreto.

Definición 1. *Dos sistemas S y S' se llaman “equivalentes” cuando existen entre ellos relaciones uno a uno entre sus fases en el sentido de la ecuación (1) y, además, para asegurar el equilibrio*

cuando los correspondientes coeficientes c_i y c'_i están sujetos a las mismas (o equivalentes) condiciones (5).

En lo que sigue, no haremos distinciones entre sistemas equivalentes. Las propiedades que *definen* a nuestro sistema S consisten en ecuaciones simbólicas, por un lado, como la ecuación (1) y por el otro, como un sistema de ecuaciones (5).

Aumentaremos ahora el sistema de ecuaciones (5) en $(n + 1)$ ecuaciones de la forma

$$\begin{aligned} G_0(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= x_0 \\ G_1(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= x_1 \\ &\dots\dots\dots \\ G_r(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}) &= x_n \end{aligned} \tag{5}$$

Las funciones G_i se han elegido de manera tal que exista una relación uno a uno entre los posibles conjuntos de números

$$c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}$$

y los correspondientes valores

$$x_0, x_1, \dots, x_n$$

cuando los c_i varían en un rango amplio de valores — lo que realmente ocurre en la práctica — de tal manera que se sigan satisfaciendo las condiciones (5). Para que este sea el caso es necesario (pero no suficiente) que el jacobiano

$$\frac{\partial(G_0, G_1, \dots, G_n; F_1, F_2, \dots, F_\lambda)}{\partial(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda})}$$

no debe anularse para ningún valor de c_i ³⁴⁸. Si se cumple esto, se torna posible resolver el sistema de las ecuaciones (5) y (6) para las c_i y se pueden considerar a las c_i como funciones

$$c_i = c_i(x_0, x_1, \dots, x_n) \tag{7}$$

que transforma el sistema de ecuaciones en identidades cuando se sustituye en (5).

³⁴⁸ El hecho que el determinante funcional no se anule, simplemente garantiza la existencia de una relación uno a uno entre c y κ , en las vecindades de cada punto particular esto no nos asegura que los dominios sobre los x no se superpongan.

La existencia de relaciones uno a uno entre los varios estados de equilibrios posibles de S y el conjunto de valores

$$x_0, x_1, \dots, x_n \quad (8)$$

nos dan una herramienta analítica que puede ser usada para comparar los estados de equilibrio entre sí y representarlos con la ayuda de las “coordenadas generalizadas” de manera análoga a la que se emplea en Mecánica.

A cada conjunto de valores (8) le corresponde lo que se llama un “estado” del sistema S . En lo que concierne a los números x_i , queremos introducir para ellos el término “variables de estado”

A fin de poder utilizar el lenguaje de la geometría, es ahora conveniente considerar a las variables de estado como coordenadas cartesianas en un espacio de $(n+1)$ dimensiones. Para cada estado de S le corresponde ahora un punto en el espacio multidimensional y el conjunto de los estados de equilibrio posibles queda singularmente delimitado sobre un cierto dominio G de este espacio.

Resumiendo, ahora podemos establecer:

Definición II. A fin de poder caracterizar a los estados de equilibrio de un sistema es necesario considerar solamente las variables de estado (8). Desde el punto de vista de la Termodinámica, dos sistemas equivalentes para las cuales esas cantidades asumen valores idénticos, representan objetos idénticos.

Ahora consideraremos “procesos” llevados a cabo por el sistema S , esto es, transiciones de un estado de equilibrio a otro. Al igual que los estados de equilibrio, los procesos se caracterizan por ciertas propiedades. Consideraremos estas últimas como las variables de estado de los estados de equilibrio inicial y final. Además, debemos incluir una cantidad adicional que está asociada con todo proceso y que se llama “trabajo externo”³⁴⁹. Supondremos que esta cantidad, denotada con A , es producida enteramente por la deformación del contorno *externo* de S ³⁵⁰. Este trabajo es idéntico al trabajo mecánico llevado a cabo por las fuerzas ejercidas por S sobre los cuerpos externos (los que están en contacto con S). El significado físico de esas fuerzas es claro. El trabajo A puede ser medido también con la ayuda de dispositivos mecánicos apropiados, con en el caso de la ingeniería cuando se prueban máquinas de vapor o de gas en un banco de pruebas.

Para finalizar, asociaremos a cada proceso una propiedad más. Si durante un proceso el sistema S se mantiene adiabáticamente aislado todo el tiempo, llamaremos a ese proceso *adiabático*. Los procesos adiabáticos constituyen una clase muy especial de procesos.

De esta manera, llegamos a la siguiente definición:

³⁴⁹ Aunque en Mecánica se llama “trabajo interno”.

³⁵⁰ Esto es una consecuencia del hecho que ignoramos las fuerzas que actúan a distancia.

Definición III. *Todo proceso se caracteriza por las variables de estado de los estados inicial y final, por el trabajo externo realizado por él y por la indicación de si es adiabático o no.*

2. AXIOMAS

Los conceptos definidos en la sección precedente nos permiten establecer ciertos *axiomas*, esto es, generalizaciones de la experiencia que han sido obtenidas en circunstancias particularmente simples. La ciencia de la Termodinámica conoce dos de tales axiomas que son mutuamente independientes.

El primer axioma sirve como base de la llamada primera ley de la Termodinámica y no es otra cosa que una expresión de principio general de la conservación de la energía aplicado a los sistemas bajo consideración. Deseamos formularlo de la siguiente manera:

Axioma I. *A toda fase ϕ_i de un sistema S se le puede asociar una función ε_i de las cantidades (2)*

$$V_i, p_i, m_{ki}$$

que es proporcional al volumen total V_i de la fase y que se llama su energía interna.

La suma

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_\alpha$$

extendida sobre todas las fases, se llama la energía interna de todo el sistema.

Durante un proceso adiabático, la suma del trabajo A y la variación de la energía interna se anula. Denotando a las energías internas inicial y final por ε_i y ε_f , respectivamente, podemos escribir esto como

$$\varepsilon_f - \varepsilon_i + A = 0 \quad (9)$$

Esta formulación de la primera ley es consistente con la suposición hecha al principio de este trabajo de que no actúan fuerzas a distancia ni se incluyen las fuerzas de capilaridad. Por ejemplo, si se incluyeran las fuerzas de capilaridad, la suma de las diversas energías volumétricas de las fases no sería igual a la energía ε de S y sería necesario agregarle varios términos asociados con las superficies que separan las fases. Similarmente, surgirían nuevos términos si entraran en juego fuerzas a distancia entre las fases. Dado que tales fuerzas surgen como resultado de interacciones entre fases, ellas no dependerían de una única fase sino de todas las que interactúan.

La segunda ley que vamos a presentar es de naturaleza totalmente diferente. Se ha descubierto que al llevar a cabo cualquier proceso adiabático que comienza con un dado estado inicial no es posible alcanzar ciertos estados finales y que tales estados finales “inaccesibles” pueden encontrarse en cualquier vecindad próxima del estado inicial considerado.

Dado que las mediciones físicas nunca pueden realizarse con absoluta exactitud, es necesario comprender que el hecho experimental precedente expresa más que su mero contenido matemático pueda sugerir. Por esta razón, cuando cierto punto es excluido, debemos requerir que lo mismo sea cierto para una pequeña región que rodea al punto, siendo la extensión de esa región una función de la precisión experimental. A fin de no vernos forzados a tomar en cuenta consideraciones referidas a la precisión, es útil enunciar el axioma precedente en términos más generales y expresarlo como

Axioma II. *En todo vecindario arbitrariamente próximo a un estado inicial dado existen estados a los cuales no se puede acceder con aproximación arbitraria mediante procesos adiabáticos.*

3. SISTEMAS SIMPLES

El objeto de nuestra próxima etapa es investigar, con la ayuda de las dos leyes, cómo es posible determinar experimentalmente la energía interna de cada sistema de interés y, simultáneamente, descubrir las propiedades generales de la función energía interna ϵ .

Veremos que esos problemas pueden resolverse de manera relativamente fácil para ciertos sistemas especiales a los que llamaremos “sistemas simples”. Ahora, si en cierto sistema simple logramos combinar una fase dada ϕ_1 — cuya energía deseamos establecer — con varias fases cuyas energías han sido determinadas previamente, tendremos todos los datos necesarios que se requieren; efectivamente, de acuerdo con el Axioma I, podemos escribir la ecuación

$$\epsilon_1 = \epsilon - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \dots - \epsilon_\alpha$$

El problema de construir un “sistema simple” para cada fase dada en cada caso práctico que se presenta constituye uno de los problemas más importantes — y más dificultosos — de la Termodinámica experimental. Los fisicoquímicos describen este proceso mediante la frase “tornar reversible a un proceso”. No obstante, en lo que concierne a nuestras consideraciones generales, este problema no interfiere; es suficiente saber que, en términos generales, puede lograrse.

Las propiedades que caracterizan a los “sistemas simples” son variadas.

Primero, todos los parámetros de estado de S , *excepto uno*, deben depender del contorno externo del sistema. Las coordenadas que determinan el contorno externo serán llamadas *variables de deformación*. Tomando en cuenta la ecuación (5) veremos que sólo pueden contener parámetros de estado $V_1, V_2, \dots, V_\alpha$.

Por ejemplo, este es el caso cuando el sistema consiste en una sola fase en la cual todos los parámetros de estado, excepto la presión p y el volumen total V permanecen constantes. Esto también es válido cuando el sistema consiste en dos de tales fases que están separadas por una pared rígida que es permeable “sólo al calor”. En este caso, el contorno externo de S depende de dos parámetros de estado a saber; los volúmenes totales V_1 y V_2 de los dos subsistemas. El sistema total estará caracterizado por dos variables de deformación y las cuatro variables de estado bajo consideración — es decir, V_1, p_1, V_2, p_2 — deben satisfacer la relación

$$F(V_1, p_1, V_2, p_2) = 0$$

debido a que la partición es permeable (ver Sección 6). En el último análisis, el sistema está caracterizado por tres variables de estado.

Cuando se conoce que el estado inicial de un sistema simple S es un proceso adiabático, y además se conoce el contorno final y el trabajo realizado, es posible determinar el estado final gracias a la primera propiedad de los sistemas simples. En efecto, podemos escribir

$$\varepsilon_f - \varepsilon_i + A = 0 \quad (9)$$

y la ecuación (9) nos permite completar los cálculos suponiendo que la energía ε_i es conocida por ser una función de las variables de estado pero, como veremos enseguida, no está completamente determinada por el contorno del sistema.

Una segunda suposición postulada para sistemas simples consiste en la afirmación de que conocer solamente los contornos inicial y el final no nos permite determinar el trabajo externo A producido durante un proceso adiabático. Por el contrario, supondremos que es posible efectuar procesos adiabáticos que lleven a un sistema desde un mismo estado inicial a un mismo estado final y que estarán caracterizados por cantidades diferentes de trabajo efectuado. Por ejemplo, si un gas está encerrado en un cilindro adiabático provisto de un pistón, el trabajo realizado por el pistón dependerá de la velocidad con que el pistón se retira, aún cuando la expansión volumétrica tenga el mismo valor en todos los casos.

Esta suposición nos lleva a la conclusión de que la energía ε , considerada como una función de las variables de estado x_i , debe contener una variable que sea independiente del contorno de S . Esto se puede inferir a partir de la ecuación (9). Denotaremos a esta variable de estado con x_0 y reservaremos los símbolos x_1, \dots, x_n para las variables de deformación del sistema.

Queremos ahora considerar todos los valores de A que son posibles cuando el sistema efectúa un proceso que lo lleva de un estado inicial dado a un estado final. La totalidad de esos puntos puede ser considerada como un conjunto de puntos sobre una línea. Propondremos ahora una tercera propiedad de los sistemas simples, ella postula que este conjunto de puntos está *conectado* en todos los casos. En otras palabras, los puntos cubren un intervalo finito que, de otro modo, podría extenderse al infinito en ambas direcciones.

Con la ayuda de esta propiedad, se sigue de la ecuación (9), que todos los valores posibles de x_0 también forman un conjunto de puntos conectados bajo las mismas circunstancias, al menos cuando el rango de valores de las variables de estado está restringido a un cierto vecindario del estado inicial.

Partiendo de un estado inicial dado, es siempre posible alcanzar el contorno final mediante la aplicación de fuerzas externas apropiadas. Más aún, durante un proceso adiabático es posible escribir el cambio del contorno del sistema S como una función del tiempo. En otras palabras, es posible escribir las funciones

$$x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t), \quad (10)$$

y exigir que el proceso ocurra de tal manera que las variaciones temporales de las coordenadas sean descriptas por el conjunto (10). Esta nueva descripción de un proceso que deja sólo de lado la variación temporal de x_0 es mucho más detallada que la discutida previamente. Sin embargo, queremos dejar abierta la cuestión de si el estado inicial y las funciones (10) determinan completamente la magnitud del correspondiente trabajo A durante un proceso adiabático. Por otro lado, cuando la velocidad a la cual el sistema se deforma se vuelve “infinitamente lenta” o, más precisamente, cuando las derivadas

$$x'_1(t), x'_2(t), \dots, x'_n(t),$$

convergen uniformemente a cero, en el límite la cantidad de trabajo A tiene un valor definido. Un proceso que ocurre tan lentamente que la diferencia entre el trabajo efectuado externamente y los límites precedentes es menor que la incertidumbre de nuestras mediciones, se llamará “cuasiestático”.

Si para un proceso adiabático cuasiestático, se conoce la dependencia del trabajo externo con el tiempo, se torna posible expresar la última variable de estado, x_0 , como una función del tiempo t . Esto puede observarse de la ecuación

$$\varepsilon\{x_0(t), x_1(t), \dots, x_n(t)\} - \varepsilon_0 + A(t) = 0$$

en la cual ε_0 denota el valor inicial de la energía. Consecuentemente, un proceso adiabático cuasiestático puede ser considerado como *una serie de estados de equilibrio*, y cada proceso cuasiestático reversible le corresponde una curva específica en el espacio de los x_i .

Para concluir esta línea de pensamiento adoptamos la última suposición: Durante cualquier proceso cuasiestático reversible, el trabajo externo A puede ser determinado como si las fuerzas que lo producen fueran iguales a las requeridas para mantener el equilibrio. Esto es cierto para todo proceso que puede ser considerado como una serie de estados de equilibrio. Sin embargo, esas últimas fuerzas son sólo función de las variables de estado.

De acuerdo con lo precedente, la expresión para A debe ser de la forma,

$$A(t) = \int_{t_0}^t DA \quad (11)$$

donde DA denota la forma pfaffiana

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n \quad (12)$$

y p_1, \dots, p_n son funciones de las variables x_0, x_1, \dots, x_n .

Las funciones p_i pueden determinarse experimentalmente midiendo en cada estado de S aquellas fuerzas que deben ser aplicadas desde el exterior para mantener el equilibrio. En lo que concierne a los procesos adiabáticos cuasiestáticos, la ecuación (9) de la primera ley puede ahora escribirse

$$\int_{t_0}^t (d\varepsilon + DA) = 0 \quad (13)$$

y, dado que esta relación es válida para cualquier t , se deduce que sólo tales curvas del espacio $(n+1)$ dimensional de x_i pueden representar procesos adiabáticos cuasiestáticos que satisfagan la ecuación pfaffiana

$$d\varepsilon + DA = 0 \quad (14)$$

Recíprocamente, cada curva en el espacio $(n+1)$ dimensional de x_i que satisface la ecuación (14) constituye la imagen de un proceso adiabático cuasiestático de nuestro sistema simple.

Supongamos que un elemento de la curva está dado de forma paramétrica por la ecuación

$$x_0 = x_0(\tau), x_1 = x_1(\tau), \dots, x_n = x_n(\tau) \quad (15)$$

$$0 \leq \tau \leq 1$$

Hacemos

$$\tau = \lambda t$$

donde t denota el tiempo y λ es un parámetro. Podemos ahora presentar a los procesos adiabáticos como satisfaciendo la ecuación

$$x_1 = x_1(\lambda t), x_2 = x_2(\lambda t), \dots, x_n = x_n(\lambda t)$$

para cualquier valor dado de λ . Para λ suficientemente pequeño, el proceso se vuelve cuasiestático y, de acuerdo con lo que hemos dicho anteriormente, debe satisfacer la ecuación (14). Por integración encontramos que

$$x_0 = x_0(\lambda t),$$

lo que prueba nuestra afirmación.

Si sustituimos

$$\tau = 1 - \lambda t$$

en la ecuación (15) descubriríamos que para valores de λ suficientemente pequeños se obtendría exactamente la misma curva pero orientada en dirección opuesta. De esta manera se prueba la siguiente proposición:

Los procesos adiabáticos cuasiestáticos de un sistema simple son “reversibles”.

En otras presentaciones de la teoría el concepto de proceso “reversible” se expone como algo autoevidente; sin embargo, cuando examinamos el tema con más detalle encontramos que las propiedades que asignamos a los procesos reversibles son exactamente aquellas que hemos usado como bases para la definición de nuestros sistemas simples. Las resumimos de la siguiente manera:

Definición. Un sistema “simple” dotado de $(n+1)$ variables de estado x_0, x_1, \dots, x_n , debe satisfacer las siguientes condiciones:

- 1. n de sus coordenadas — por ejemplo, x_1, x_2, \dots, x_n — son coordenadas de deformación.*
- 2. En un proceso adiabático, el trabajo externo A no queda unívocamente determinado por los estados inicial y final de S ; en las circunstancias dadas, la totalidad de todos los posibles valores forman un conjunto conectado de números.*
- 3. Durante los procesos cuasiestáticos reversibles el trabajo externo es igual a la integral de una expresión pfaffiana definida de la forma*

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$

Normalmente se acepta que la primera suposición concerniente al número de coordenadas de deformación implica también otras dos suposiciones. Así, los ejemplos dados en la página 236 constituyen sistemas simples. Esta suposición — y la vamos a aceptar de aquí en adelante — es admisible para sustancias de interés usuales; en particular, es admisible para gases y líquidos. Esto se debe al hecho de que las conclusiones que extraemos de la teoría concuerdan muy bien con los resultados de las mediciones.

En contraste, es posible pensar — y parece ser físicamente razonable suponer — que en la naturaleza existen sustancias que nunca pueden ser consideradas como componentes de sistemas simples. Por ejemplo, este sería el caso cuando la fricción interna de la sustancia en consideración — que generalmente es una función de la velocidad de la deformación — no converge a cero durante los procesos cuasiestáticos. En tales casos, las fuerzas que producen el trabajo externo A dejarían de ser comparables a las fuerzas de equilibrio. El trabajo A ya no podría ser representado por una expresión pfaffiana como en (12) y, finalmente, los procesos cuasiestáticos ya no serían reversibles. Nuestra teoría no podría ampliarse para incluir tales sistemas sin adoptar consideraciones posteriores. Lo mismo puede decirse, en general, sobre la Termodinámica Clásica.

La aplicación del axioma de la segunda ley de la Termodinámica a procesos adiabáticos cuasiestáticos en sistemas simples nos permitirán ahora normalizar las variables de estado de tales sistemas de una manera particular. Sin embargo, a fin de hacer esto, necesitamos aplicar un teorema matemático de las ecuaciones pfaffianas, que pasaremos a demostrar

4. TEOREMA AUXILIAR DE LA TEORÍA DE LAS ECUACIONES DE PFAFF

Dada una ecuación pfaffiana

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (16)$$

en la cual las X_i simbolizan funciones diferenciables continuas de las x_i y suponiendo que en todo vecindario de un punto P del espacio de los puntos x_i existen puntos que no pueden ser alcanzados por las curvas que satisfacen la ecuación, se sigue necesariamente que la expresión (16) posee un multiplicador que la transforma en una diferencial exacta.

Sean

$$a_0, a_1, \dots, a_n$$

las coordenadas de P . De acuerdo con nuestra suposición, existen infinitos puntos P_i para los cuales el punto P es un punto de acumulación y que tienen la propiedad de que no existe una curva que satisfaga la ecuación (16) y que contenga simultáneamente a P y a P_i .

No obstante, dado que el coeficiente de x_0 no se anula, es siempre posible encontrar curvas C_i que satisfagan la ecuación diferencial (16), contengan a P_i y caigan en el plano bidimensional que contiene a P_i y la recta G dada por

$$x_0 = t, \quad x_k = a_k \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

si P_i no yace sobre esta línea recta. Sea Q_i el punto de intersección de C_i con G . De acuerdo con la manera en que han sido construidas, los puntos Q_i deben convergir hacia P a medida que i aumenta. Los puntos Q_j no pueden ser alcanzados desde P a lo largo de la curva que satisface la ecuación diferencial (16). Esto se debe a que en el caso contrario podríamos incluir la curva C_i y alcanzar P en violación a nuestra suposición. De aquí se sigue que en todo intervalo de la recta G que contiene a P deben existir puntos que son inaccesibles desde P .

Consideremos ahora una línea recta G_1 que sea paralela a G pero, por lo demás, arbitraria. Construyamos un cilindro bidimensional que conecte G con G_1 y sea M el punto en el cual la línea G_1 es intersectada por una curva que tiene las siguientes propiedades: La curva satisface la ecuación (16), yace sobre el cilindro y contiene a P . Si deformamos el cilindro de alguna manera arbitraria, el punto M debe quedar fijo; en caso contrario la curva (que satisface la ecuación (16), yace sobre el cilindro y contiene a P) podría contener algún punto sobre G que yace en las vecindades de P . De esta manera, partiendo de P y avanzando vía M a lo largo de la curva de la ecuación (16), se tornaría posible alcanzar ciertos puntos Q_i .

Desplacemos ahora continuamente la línea recta G_1 , se observará que M trazará una superficie n -dimensional que contiene necesariamente todas las curvas que satisfacen a la ecuación (16) y pasan a través de P . Pero como el punto P ha sido elegido arbitrariamente, variando su posición obtendremos una familia de superficies

$$P(x_1, x_2, \dots, x_n) = C$$

que depende del parámetro C y que contiene a todas las curvas que satisfacen a la ecuación (16). Los coeficientes de las dx_i en las dos ecuaciones

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = 0$$

deben ser proporcionales entre sí, y podemos escribir la relación

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_0} \{dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n\} \quad (17)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} \neq 0 ; \quad \frac{\partial F}{\partial x_0} \neq \infty$$

Esto prueba el teorema.

5. NORMALIZACIÓN DE LAS COORDENADAS DE UN SISTEMA SIMPLE

Sea S un sistema simple cuyo estado depende de las coordenadas

$$\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n \quad (18)$$

donde las últimas n cantidades de la serie (18) son coordenadas de deformación. Por consiguiente, el trabajo externo de un proceso adiabático cuasiestático está dado por la integral de

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$

Los procesos adiabáticos cuasiestáticos del sistema pueden ser representados por las curvas de la siguiente ecuación pfaffiana

$$d\varepsilon + DA = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_0} d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (19)$$

$$X_i = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + p_i$$

Si a partir de un punto inicial moviéndose a lo largo de una curva que satisface a la ecuación diferencial fuera posible alcanzar cualquier punto de un cierto vecindario, entonces sería posible suponer — a partir de las consideraciones sobre sistemas simples — que a desde cualquier estado inicial puede alcanzarse cualquier estado final mediante procesos adiabáticos cuasiestáticos. Pero, de acuerdo con nuestro Axioma II, esto no es posible. Por otra parte, de las propiedades de los sistemas simples se sigue que $\partial \varepsilon / \partial \xi_0$ no se anulan idénticamente. Por ello se hace posible dividir la expresi-

sión (19) por $\partial\varepsilon/\partial\xi_0$ (ignorando ciertos puntos particulares) y de esta manera reproducir exactamente la suposición de la sección precedente.

Se deduce que la expresión (19) posee un multiplicador que no es ni infinito ni cero, si lo indicamos mediante $1/M$, obtenemos

$$d\varepsilon + DA = Mdx_0 \quad (20)$$

donde x_0 es una función específica de las variables (18). Al comparar (19) con (20) vemos que

$$\frac{\partial x_0}{\partial \xi_0} = \frac{\partial \varepsilon / \partial \xi_0}{M}$$

es diferente de cero. Esto nos permite resolver la ecuación

$$x_0 = x_0 (\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

para ξ_0 y adoptar a x_0 como nuestra $(n + 1)$ -ésima coordenada, en vez de ξ_0 , y agregarla a las n coordenadas de deformación.

Si hacemos esto, la expresión del trabajo

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n \quad (21)$$

mantiene su forma original debido a que no contiene el diferencial $d\xi_0$. Pero las p_i deben ser ahora expresadas en términos de las nuevas variables x_0, x_1, \dots, x_n .

Análogamente, la función M en (20) debe ser expresada en términos de las mismas variables.

Las curvas que corresponden a procesos adiabáticos cuasiestáticos en nuestro sistema satisfacen la ecuación

$$x_0 = \text{Constante} \quad (22)$$

Recíprocamente, cada curva en el espacio de la x_i en la cual x_0 permanece constante puede ser considerada como la imagen de tal proceso. Esto surge del hecho de que la ecuación (22) es equivalente a la (19) y ya hemos visto en la sección 3 que las curvas que satisfacen esta última ecuación poseen la propiedad requerida

Observemos ahora que la ecuación (20) constituye una identidad y sustituyamos en ella DA por su equivalente en (21). Obtendremos así las relaciones

$$Mdx_0 = d\varepsilon + DA = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_0} \right) dx_0 \quad (23)$$

$$p_i = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (24)$$

Un sistema de coordenadas que tenga todas las propiedades presentadas en (21), (23) y (24) se llamará sistema de coordenadas “normalizado”. Con respecto a esto, es necesario tener en cuenta que todas esas propiedades mantienen su validez cuando x_0 es reemplazada por una función $f(x_0)$ de esa cantidad. El mismo resultado se obtiene directamente de la teoría del factor integrante de una expresión pfaffiana.

En termodinámica es posible identificar un sistema de coordenadas normalizado especial que puede hacerse único con la ayuda de las propiedades físicas de las paredes rígidas que son permeables sólo al calor. Esto será nuestra próxima tarea.

6. CONDICIONES PARA EL EQUILIBRIO TÉRMICO

Sean dos sistemas simples, S_1 y S_2 , con coordenadas normalizadas

$$x_0, x_1, \dots, x_n$$

$$y_0, y_1, \dots, y_n$$

estando ambos sistemas separados por una pared rígida permeable al calor. Tal pared se define con la ayuda de las siguientes propiedades:

1. Las coordenadas de deformación de los dos sistemas considerados pueden variar independientemente luego del apareamiento.
2. Si el sistema total está adiabáticamente aislado, luego de cada modificación arbitraria de su contorno, al cabo de un tiempo finito se establece un estado de equilibrio.
3. El sistema total S existe en un estado de equilibrio cuando, y sólo cuando, las coordenadas x_i, y_k satisfacen cierta relación de la forma

$$F(x_0, x_1, \dots, x_n; y_0, y_1, \dots, y_m) = 0 \quad (25)$$

4. Siempre que cada sistema S_1 y S_2 alcanzan el equilibrio con un tercer sistema S_3 , bajo las mismas condiciones, los sistemas S_1 y S_2 están en mutuo equilibrio.

Esta última condición es equivalente a la afirmación de las siguientes tres relaciones

$$F(x_0, x_1, \dots, x_n; y_0, y_1, \dots, y_m) = 0$$

$$G(x_0, x_1, \dots, x_n; z_0, z_1, \dots, z_k) = 0 \quad (26)$$

$$H(y_0, y_1, \dots, y_m; z_0, z_1, \dots, z_k) = 0$$

que describen el equilibrio entre S_1 , S_2 y S_3 , de manera análoga a la relación (25), cada una es una consecuencia necesaria de las otras dos.

Esto es sólo posible bajo la condición de que el sistema de las ecuaciones (26) sea equivalente a un sistema de ecuaciones de la forma

$$\rho(x_0, x_1, \dots, x_n) = \sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) = \tau(z_0, z_1, \dots, z_k)$$

En particular, en estas circunstancias es posible reemplazar las relaciones (25) por las ecuaciones

$$\begin{aligned} \rho(x_0, x_1, \dots, x_n) &= \tau \\ \sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) &= \tau \end{aligned} \tag{27}$$

donde τ es una nueva variable.

La variable τ se llama *temperatura* y las ecuaciones (27) son las ecuaciones de estado para S_1 y S_2 .

Por otra parte, el sistema de ecuaciones (27) es equivalente al sistema

$$W\{\rho\} = \tau_1, \quad W\{\sigma\} = \tau_1,$$

donde W es una función arbitraria. Se observa que las funciones (27) no están singularmente definidas. Esta indeterminación se expresa mediante la afirmación de que puede elegirse arbitrariamente una “escala de temperaturas”.

Nuestra suposición nos lleva a una ulterior conclusión: de que, al menos, una de las cantidades $\partial\rho/\partial x_0$, $\partial\rho\sigma/\partial y_0$ no es igual a cero. Ciertamente, si alguna de estas cantidades se anula, ρ y σ dependerían sólo de $x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m$. Pero todas ellas son coordenadas de deformación que pueden variar independientemente una de las otras, por lo que se alcanzarían estados para los cuales sería imposible satisfacer la ecuación (25) y esto contradice nuestra segunda suposición referida al equilibrio térmico.

Una de esas cantidades, por ejemplo $\partial\rho/\partial x_0$, es diferente de cero y, en general, se torna posible expresar x_0 como una función de las $(n + m + 1)$ restantes variables si se usa la ecuación

$$\rho = \sigma$$

Por esta razón es posible considerar a S como un sistema con $(n + m + 1)$ grados de libertad y con $n + m$ coordenadas de deformación. De acuerdo con nuestra suposición de la página 239, este es también un sistema simple y también a él pueden aplicarse nuestras consideraciones.

7. TEMPERATURA ABSOLUTA

De acuerdo con la suposición de la sección precedente, la energía ε de nuestro sistema combinado S es igual a la suma de las energías ε_1 y ε_2 de sus subsistemas. De igual modo, el trabajo externo A realizado por S durante un proceso arbitrario es igual a la suma de las cantidades A_1 y A_2 que están asociadas con S_1 y S_2 , respectivamente. Ahora, dado que estos últimos sistemas son simples y dado que sus coordenadas han sido normalizadas, podemos escribir

$$d\varepsilon_1 + DA_1 = M(x_0, x_1, \dots, x_n) dx_0$$

$$d\varepsilon_2 + DA_2 = N(x_0, x_1, \dots, x_n) dy_0$$

Sumando estas dos ecuaciones obtenemos

$$d\varepsilon + DA = Mdx_0 + Ndy_0 \quad (28)$$

Dado que hemos demostrado que el sistema S es también un sistema simple y tomando en cuenta la ecuación 28, concluimos que el miembro de la derecha de la ecuación (28) también posee un factor integrante.

Vamos a suponer ahora que en la Naturaleza existe, al menos, un sistema cuya ecuación de estado contiene una o más coordenadas de deformación. Ciertamente, la experiencia enseña que este caso se da, por ejemplo, en los gases. Si elegimos un sistema así para S_1 , se sigue que la función ρ contiene, al menos, una de las magnitudes x_1, x_2, \dots, x_n . Sea, por ejemplo, x_1 . En este caso, notamos que en la ecuación (28) M puede ser considerada con una función de

$$x_0, \tau, x_2, \dots, x_n$$

En lo que concierne a la ecuación de estado

$$\sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) = \tau$$

debemos tomar en cuenta todos los posibles casos.

1. Si σ no depende de ninguna variable del conjunto y_0, y_1, \dots, y_m , debemos insertar un valor definitivo para τ en M . En la identidad que ahora surge

$$du = \lambda(Mdx_0 + Ndy_0) \quad (29)$$

la función u sólo puede depender de x_0 y de y_0 de modo que λM y λN también dependen únicamente de esas dos variables. Como no hay ninguna y_i en M , λ no puede contener ninguna coordenada de

deformación de S_2 ; Sin embargo, estas últimas tampoco aparecen en λN . De aquí se sigue que también N es independiente de esas cantidades y es sólo función de y_0 .

2. En los casos en que σ depende de la variable y_0 , podríamos sustituir esta función de y_0 por τ en M y por el mismo razonamiento anterior llegaríamos a la conclusión de que N es sólo función de y_0 .

3. Finalmente consideramos el caso en el que σ contiene, al menos, una variable de deformación. Sea ella y_1 . Podemos considerar ahora a esta cantidad, así como a N , como una función de

$$y_0, \tau, y_2, y_3, \dots, y_m$$

En lo que respecta a la ecuación (29), λM y λN son también solamente funciones de x_0 y de y_0 . Pero como ni M ni λM contienen y_2, y_3, \dots, y_m , lo mismo será válido para λ . Más aún, N es independiente de esas cantidades, ya que en caso contrario λN también contendría esas cantidades.

Empleando razonamientos análogos respecto de las x_i es posible llegar al resultado de que l depende como máximo de x_0, y_0 y τ , M depende como máximo de x_0 y τ y N depende sólo de y_0 y τ .

Como λM y λN son también independientes de τ , encontramos que

$$M \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} \right) + \lambda \left(\frac{\partial M}{\partial \tau} \right) = 0; \quad N \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} \right) + \lambda \left(\frac{\partial N}{\partial \tau} \right) = 0$$

y concluimos que la derivada logarítmica

$$\left(\frac{1}{\lambda} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} \right)$$

no puede depender ni de x_0 ni de y_0 . Consecuentemente λ debe ser separable en el producto de una función de la variable τ y una función de x_0 e y_0 . Por ello, podemos escribir

$$\lambda = \frac{\Psi(x_0, y_0)}{f(\tau)}$$

de la cual se deduce que M debe ser de la forma

$$M = f(\tau) \alpha(x_0),$$

y, mediante razonamientos exactamente iguales, debemos tener

$$N = f(\tau) \beta(y_0)$$

La escisión más general de M y N en un producto de dos factores, uno de los cuales depende solamente de τ y el otro de x_0 o de y_0 , tiene la forma

$$M = Cf(\tau) \left[\frac{\alpha(x_0)}{C} \right]; \quad N = Cf(\tau) \left[\frac{\beta(y_0)}{C} \right] \quad (30)$$

donde C es una constante arbitraria distinta de cero.

A partir de una determinada escala de temperatura, encontramos que, para un sistema cuya ecuación de estado contiene una coordenada de deformación, el factor $f(\tau)$ queda casi completamente determinado excepto por una constante multiplicativa. Más aún tales factores son los mismos para todos los sistemas de ese tipo.

Notemos que la precedente descomposición de la función N es posible para sistemas que se examinan bajo las condiciones 1 y 2 y se concluye que la función $f(\tau)$ posee un significado físico muy general. La escala de temperaturas definida por la función

$$t = Cf(\tau)$$

se llama *absoluta*. A fin de establecer la constante, se acostumbra a fijar la diferencia entre dos puntos fijos, por ejemplo, el punto del vapor y el punto del hielo del agua a presiones determinadas.³⁵¹

8. ENTROPÍA

Como se ha visto a partir de las ecuaciones (23) y (30), en el caso de cada sistema simple es siempre posible normalizar las coordenadas a fin de obtener

$$DA = -\frac{\partial \epsilon}{\partial x_1} dx_1 - \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} dx_2 - \dots - \frac{\partial \epsilon}{\partial x_n} dx_n$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x_0} = \frac{t\alpha(x_0)}{c}$$

donde t es la temperatura absoluta. Vamos ahora a presentar una nueva coordenada η con la ayuda de la ecuación

$$\eta - \eta_0 = \int_{\alpha_0}^{x_0} \frac{\alpha(x_0)}{c} dx_0; \quad (31)$$

La ecuación (31) puede ser resuelta para x_0 debido a que $M \neq 0$ y, de acuerdo con la ecuación (30) también $\alpha \neq 0$. De esta manera, el diferencial total de la función de energía asume la forma

³⁵¹ Nota del editor. En la actualidad hay un único punto termométrico fijo, el punto triple del agua al que convencionalmente se da el valor 273,16 K.

$$d\varepsilon = t d\eta - DA \quad (32)$$

Siguiendo a Clausius, llamaremos “*entropía*” a esta nueva coordenada η . Ella está definida por la ecuación (31) excepto por una constante aditiva arbitraria.

En relación al sistema $S = S_1 + S_2$, que hemos considerado en la sección precedente, para cualquier proceso cuasiestático podemos escribir

$$d\varepsilon = d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2 = t (d\eta_1 + d\eta_2) - DA_1 - DA_2,$$

en la que η_1 y η_2 denotan, respectivamente, las entropías de S_1 y S_2 .

Si ahora expresamos η_1 y η_2 con la ayuda de las ecuaciones

$$\begin{aligned} \eta_1 + \eta_2 &= \eta \\ \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \eta_1} - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \eta_2} &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

como funciones de x_i , y_k y de la nueva variable η , observamos que el diferencial total para el energía total ε mantiene la forma (32). Esto significa que la entropía del sistema total es igual a la suma de las entropías de sus componentes. Esta propiedad aditiva de la entropía, que persiste aún en particiones diferentes a las que hemos considerado anteriormente (permeables sólo al calor) han sido empleadas para separar S_1 y S_2 (tal como se puede inferir de las teorías de esas particiones) y han inducido a muchos físicos a considerar a la entropía como una cantidad física que, al igual que la masa, llena todo sistema de volumen finito y que, por contraste, depende de su estado instantáneo.

De acuerdo con la ecuación (30) si se usan coordenadas normalizadas la entropía depende sólo de x_0 ; de modo que la entropía permanece constante en todo proceso adiabático cuasiestático. Similarmemente, cada proceso efectuado por un sistema simple durante el cual la entropía permanece constante es, de acuerdo con los argumentos precedentes, *reversible*.

9. PROCESOS IRREVERSIBLES

Previamente, respecto de los sistemas simples hemos hecho la suposición de que durante los procesos adiabáticos, todos los valores numéricos posibles del trabajo efectuado entre un estado inicial dado y un contorno final determinado forman un conjunto conectado de números. Con la ayuda de la ecuación

$$\varepsilon(\eta, x_1, x_2, \dots, x_n) - \varepsilon_0 + A = 0$$

que es válida para procesos adiabáticos *arbitrarios*, calcularemos ahora los valores correspondientes de la entropía final η . Descubriremos que ellos también llenan un segmento entero. El valor inicial

de la entropía, η_0 , debe necesariamente constituir un punto de ese segmento. Esto se debe a que durante los procesos adiabáticos cuasiestáticos, que deben también contarse entre los que estamos tomando en cuenta, el valor de η permanece sin cambios. Ahora, si η_0 fuera un punto *interno* de este intervalo, se haría posible, mediante procesos adiabáticos, establecer el valor de η en un cierto vecindario de η_0 . Luego se tornarían posibles cambiar las coordenadas de deformación manteniendo constante el valor de η . Sin embargo, esto discrepa con el axioma de la segunda ley.

Se deduce que η_0 constituye un *punto terminal* del segmento en consideración y que durante un proceso adiabático arbitrario que parta de un punto inicial dado, el valor de la entropía o nunca aumenta o nunca disminuye.

Si ahora se hace variar el estado inicial, en cambio en la entropía para dos estados iniciales arbitrarios de un mismo sistema debe proceder siempre en la misma dirección. Esto es una consecuencia de la continuidad. Además, lo mismo es válido para dos sistemas diferentes S_1 y S_2 que tengan la propiedad aditiva de la entropía, lo que se ha discutido en la sección precedente.

Que la entropía sólo pueda disminuir o sólo pueda aumentar, depende también de la constante multiplicativa C de la ecuación (31). Elegimos esta constante de modo que haga positivo el valor de la temperatura absoluta t . La experiencia (que debe ser determinada sólo en relación con un único experimento) no enseña que *la entropía nunca puede disminuir*.

De lo precedente se sigue que siempre existirá equilibrio si todos los procesos virtuales admisibles del estado de un sistema simple provocan una disminución de la entropía y que es imposible concebir un proceso adiabático que lleve al sistema considerado desde un estado final dado a un dado estado inicial si la entropía no es la misma en ambos estados.

Todo proceso durante el cual la entropía varía es “irreversible”.

10 SOBRE LA POSIBILIDAD DE DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE LA ENERGÍA, LA ENTROPÍA Y LA TEMPERATURA ABSOLUTA

Es necesario demostrar que las cantidades ε , η y t , que hemos presentado en nuestros argumentos precedentes, pueden, en cada caso concreto, determinarse realmente mediante experimentos. La manera más simple en que esto se puede hacer consiste en suponer que es posible observar procesos reversibles con un grado adecuado de exactitud. Dado que no hay razones lógicas que nos impidan aceptar esta premisa, concluimos que la ciencia de la Termodinámica puede ser justificada puramente por medios experimentales, esto es, sin adoptar ninguna suposición referida a la naturaleza del “calor”.

En realidad, si se adoptara este método, encontraríamos dificultades resultantes de los inevitables errores experimentales. Por esta razón vamos a dividir el problema en dos partes: *Primero* vamos a determinar la escala absoluta de temperaturas. No estoy en posición de empezar a discutir este problema en el presente trabajo debido a que para este propósito se requieren argumentos más

bien extensos. Sin embargo, si t es determinada se hace relativamente fácil calcular ε y η — tal como veremos en la próxima sección — mediante un análisis de las mediciones que se pueden efectuar con gran precisión.

Supondremos que tenemos un sistema simple S cuyo estado depende de las variables

$$\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n$$

donde las x_i denotan a las coordenadas de deformación. Luego, supondremos que se han determinado las siguientes funciones:

1. La ecuación de estado de S en términos de un escala arbitraria τ de temperaturas o

$$\psi(\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n) = \tau \quad (34)$$

2. Los coeficientes de la expresión pfaffiana del trabajo A

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n \quad (35)$$

3. Los coeficientes de la ecuación de Pfaff para procesos adiabáticos cuasiestáticos:

$$0 = \frac{1}{\partial \varepsilon / \partial x_0} (d\varepsilon + DA) = d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n \quad (36)$$

A fin de determinar los coeficientes X_1, X_2, \dots, X_n , imaginamos los siguientes experimentos: Consideramos procesos adiabáticos del sistema durante los cuales una única coordenada de deformación, por ejemplo x_1 , aumenta en un cierto Δx_1 mientras que x_2, x_3, \dots, x_n , se mantienen constantes. Medimos ahora el cambio $\Delta \xi_0$ que sufre ξ_0 durante este proceso. Si Δx_1 es lo suficientemente pequeño, y si el proceso es lo suficientemente lento debemos tener

$$X_1 = -\frac{\Delta \xi_0}{\Delta x_1}$$

para el estado inicial dado.

De acuerdo con nuestros resultados anteriores, la expresión pfaffiana (36) debe tener un multiplicador λ que la transforma en una diferencial exacta. Si nuestra teoría es correcta, esto sólo es posible cuando las cantidades x_i satisfacen ciertas ecuaciones diferenciales que deben existir para cada sistema particular.

De este modo tendremos la ecuación

$$\lambda(d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n) = dx_0$$

que puede ser integrada. Habiendo elegido para x_0 una de sus posibles integrales, introducimos x_0 como una nueva coordenada. Luego, a partir de la ecuación (34)

$$\phi(x_0, x_1, \dots, x_n) = \tau \quad (37)$$

y la ecuación (35) retiene su forma original, excepto que las p_i deben ser expresadas como funciones de las nuevas variables.

En lo que concierne a la temperatura absoluta, elegimos la forma

$$t = \beta(\tau)$$

y de las ecuaciones (24) y (32) concluimos que

$$d\varepsilon = \beta(\tau)\alpha(x_0)dx_0 - p_1dx_1 - \dots - p_ndx_n \quad (38)$$

Deben determinarse las funciones α y β para que la ecuación (38) pueda ser integrada.

En primer lugar, esto sólo es posible si la ecuación (35) es también integrable para un valor constante de x_0 . A su vez, esto impone a las p_i ciertas condiciones que deben ser satisfechas para cada sistema. Luego hacemos

$$x_2 = a_2, x_3 = a_3, \dots, x_n = a_n,$$

donde las a_i son constantes e introducimos la notación

$$\tau = \phi(x_0, x_1, a_2, \dots, a_n) = f(x_0, x_1) \quad (39)$$

$$p_1(x_0, x_1, a_2, \dots, a_n) = g(x_0, x_1) \quad (40)$$

Podemos ver ahora que la expresión

$$\beta(f(x_0, x_1))\alpha x_0 dx_0 - g(x_0, x_1) dx_1$$

es una diferencial exacta, y esto introduce la condición

$$\beta' [f(x_0, x_1)] \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \alpha x_0 + \frac{\partial g}{\partial x_0} = 0$$

o

$$\beta'(\alpha x_0) = - \frac{\partial g / \partial x_0}{\partial f / \partial x_1} \quad (41)$$

Si introducimos en el segundo miembro de esta ecuación x_1 como función de x_0 y τ de la ecuación (39) el mismo debe poder separarse en el producto de una función de x_0 y una de τ . Para ello podemos escribir

$$-\frac{\partial g / \partial x_0}{\partial f / \partial x_1} = \Psi(x_0)\Theta(\tau)$$

De aquí podemos, finalmente, obtener

$$t = \beta(\tau) = C \int_{\tau_1}^{\tau} \Theta(\tau) d\tau + C'$$

$$\alpha(x_0) = \frac{1}{C} \Psi(x_0)$$

C y C' denotan constantes que deben ser determinadas.

La primera de estas dos ecuaciones representa la temperatura absoluta, mientras que la segunda nos permite calcular la entropía

$$\eta - \eta_0 = \frac{1}{C} \int_{\alpha_0}^{x_0} \Psi(x_0) dx_0$$

La constante de integración C se determina usualmente fijando convencionalmente la diferencia D entre las temperaturas absolutas τ_1 y τ_2 de dos estados de referencia³⁵². De modo que

$$C = \frac{D}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \Theta(\tau) d\tau}$$

La ecuación (38) puede ser integrada si se le introducen los valores de α y β hallados más arriba. Esto puede ser hecho siempre en casos concretos debido a que deben satisfacerse las condiciones de integrabilidad. Obtendríamos así

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = C'(\eta - \eta_0) + F(\eta, x_1, \dots, x_n)$$

Hemos visto que el empleo de procesos reversibles nos permiten determinar la temperatura absoluta excepto por una constante aditiva; la energía interna puede ser determinada excepto por una función lineal de la temperatura.

La falta de determinación puede ser obviada si se puede calcular la constante C' , de una vez y para siempre, referida a un proceso irreversible particular. Por ejemplo, podemos observar un pro-

³⁵² ver nota al pie de la página 246

ceso durante el cual no se efectúa trabajo externo. En tales casos, la energía interna permanece constante, mientras que las variables de estado experimentan cambios medibles. Esto produce una ecuación lineal para C' .

En el caso de gases perfectos, los cálculos son los siguientes. Si elegimos como variables de estado la presión p y el volumen v de una masa constante, la ecuación de estado, es

$$pv = \tau$$

La ecuación de las adiabáticas es:

$$pv^{\gamma+1} = \text{Const.}$$

Luego, podemos poner

$$v = x_1 \quad \text{y} \quad pv^{\gamma+1} = x_0$$

Las ecuaciones (39) y (40) se vuelven

$$\tau = f(x_0, x_1) = x_0 x_1^{-\gamma}$$

$$p = g(x_0, x_1) = x_0 x_1^{-(\gamma-1)}$$

y la ecuación (41) es ahora

$$\beta'(\tau)\alpha(x_0) = \frac{1}{\gamma} x_0$$

de modo que

$$t = \beta(\tau) = C\tau + C', \quad \alpha(x_0) = \frac{1}{C\gamma} x_0$$

$$d\varepsilon = \left[\frac{x_1^{-\gamma}}{\gamma} + \frac{C'}{C\gamma} x_0 \right] dx_0 - x_0 x_1^{-(\gamma-1)} dx_1$$

La integración de la última ecuación da

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{x_0 x_1^{-\gamma}}{\gamma} + C' \log \frac{x_0}{C\gamma}$$

o, reintroduciendo τ y v ,

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\tau}{\gamma} + \frac{C' / \tau}{C\gamma} + \frac{C' / v}{C}$$

Se hace ahora necesario recurrir a un proceso irreversible a fin de determinar C' .

Durante una expansión adiabática sin trabajo, τ permanece constante. Luego, $C'k = 0$ y podemos deducir fácilmente la bien conocida fórmula

$$\varepsilon = \frac{t}{C\gamma}, \quad p\nu = \frac{t}{C}$$

11. DETERMINACIONES PRÁCTICAS DE ε Y η

En esta sección supondremos conocida la escala absoluta de temperaturas y nuevamente denotaremos a las variables de estado de un sistema simple S mediante

$$\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n$$

Supondremos que podemos medir los siguientes datos:

1. La ecuación de estado.
2. las funciones p_1, p_2, \dots, p_n en la expresión pfaiana del trabajo externo.
3. El calor específico a volumen constante. Esto último significa que podemos determinar $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ a valores constantes de x_1, x_2, \dots, x_n o con la ayuda de mediciones calorimétricas o mediante la observación de algunos procesos irreversibles.

Del ítem 1 se deduce que podemos elegir las $(n + 1)$ coordenadas

$$t, x_1, x_2, \dots, x_n$$

como nuestras variables independientes, donde t nuevamente denota la temperatura absoluta. Expresada en esas coordenadas, la ecuación (32) toma la forma:

$$d\varepsilon = t \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} \right) dt + \sum_1^n \left(t \frac{\partial \eta}{\partial x_i} - p_i \right) dx_i$$

Dado que esta debe ser una diferencial exacta, las condiciones de integrabilidad dan

$$\frac{\partial \eta}{\partial x_i} = \frac{\partial p_i}{\partial t} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (42)$$

Además, tomando en cuenta el ítem 3, concluimos que es conocida la cantidad

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon / \partial t}{t} \quad (43)$$

Las ecuaciones (42) y (43) nos permiten calcular la entropía η , excepto por una constante aditiva a condición de que se satisfacen ciertas relaciones de integrabilidad entre p_i y $\partial \varepsilon / \partial t$. Sustituyendo los valores de la (42) en $d\varepsilon$, obtenemos

$$d\varepsilon = t \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} \right) dt + \sum_1^n \left(t \frac{\partial p_i}{\partial t} - p_i \right) dx_i \quad (44)$$

la que se puede integrar tan pronto como se satisfacen las condiciones precedentes.

Integrando las ecuaciones (42), (43) y (44) obtenemos los datos requeridos.

Si hubiésemos medido los calores específicos a valores constantes de fuerzas externas en vez de hacerlo a volumen constante, llegaríamos, exactamente, a cálculos análogos. Sin embargo, sería necesario calcular el “potencial termodinámico”

$$\varepsilon - p_1 x_1 - p_2 x_2 - \dots - p_n x_n$$

en vez de la energía ε .

12. SISTEMAS CRISTALINOS

Todos los argumentos expresados anteriormente, pueden extenderse de manera de incluir el caso general en el que algunas sustancias son sólidas y poseen naturaleza cristalina.

La única diferencia es que las cantidades que caracterizan tales fases son diferentes a las empleadas previamente. Además del volumen V es necesario presentar los invariantes de deformación, tal como han sido definidos en la teoría de la elasticidad. Dado que estipulamos que las fases individuales son homogéneas, esas cantidades asumen el mismo valor en todos los puntos de la fase y pueden ser empleadas como las coordenadas termodinámicas para el conjunto de las fases.

En vez de la presión, que deja de ser independiente de la dirección, es necesario introducir “invariantes mecánicos”, esto es, los coeficientes que aparecen en la expresión pfaffiana para el trabajo externo y que constituyen las coordenadas de deformación. Esas, también se pueden obtener a partir de la teoría de la elasticidad.

En todos, necesitamos trece parámetros en vez de dos, a saber V y p , que hemos analizado anteriormente. En el caso de sistemas cristalinos especiales, este número puede reducirse.

Por contraste, las coordenadas químicas m_{ki} que hemos estudiado en la primera sección de este trabajo, permanecen iguales que antes.

Ahora, aún considerando fases únicas, todas esas cantidades están relacionadas unas con otras mediante ciertas ecuaciones. Esto contrasta con el hecho de que previamente hemos encontrado ecuaciones limitantes adicionales que surgían sólo de las interacciones entre las superficies en contacto. Nuevamente, sobre el tema de esas relaciones, le sugiero al lector que consulte la teoría de la elasticidad.

13, OBSERVACIONES SOBRE EL RANGO DE VALIDEZ DE LAS LEYES DE LA TERMODINÁMICA.

El método que hemos empleado a fin de deducir los resultados principales de la Termodinámica (aunque se pueden pensar otras maneras de establecer esta teoría) y, en particular, los conceptos de “temperatura absoluta” y “entropía” nos obligan a aceptar que esos teoremas y conceptos están ligados a muchas suposiciones. Consecuentemente, el rango de validez de lo precedente es correspondientemente estrecho.

Evidentemente, ciertas generalizaciones son inmediatamente posibles. Por ejemplo, es posible eliminar la suposición de que sustancias diferentes deben ser homogéneas. Para lograr esto, sólo se necesita considerar a las variables de estado, — que conocemos de antemano — como funciones de las coordenadas espaciales. Las definiciones de energía y trabajo efectuado deben ahora modificarse con la ayuda de integrales apropiadas. Las dificultades que surgen como resultados de tales generalizaciones son de naturaleza puramente matemática, es fácil removerlas y ver que nuestros resultados no son afectados.

Similarmente es fácil analizar el caso cuando se deben incluir las fuerzas de capilaridad; un análisis de este problema puede encontrarse en el trabajo de Gibbs citado anteriormente, que parece contener todas las ideas principales requeridas para una solución satisfactoria de este problema.

En problemas de radiación, en problemas de transferencia de calor y, en particular, en el estudio de la termodinámica de las sustancias en movimiento, se introducen dificultades de naturaleza completamente diferentes.

Aún en el caso más simple del fenómeno de radiación, para definir el estado, o el concepto, de sistemas equivalentes, ya no es posible el tratamiento con un número finito de variables. Esto se debe a que tanto la emisividad como el coeficiente de absorción de una sustancia debe ser definida para *cada* longitud de onda de modo que el uso de coeficientes numéricos ya no es suficiente. En vez de eso, debemos introducir *funciones* que dependen de una o más variables. La diferencia es la misma que la que se encuentra en la Mecánica cuando se efectúa una transición de sistemas dotados con un número finito de grados de libertad a la mecánica de variaciones continuas.

Debemos tomar en cuenta que el concepto de temperatura no es primario. En otras palabras, sería posible establecer las diversas variables de estado sin hacer uso de esta cantidad. Hemos visto que la temperatura entra en nuestros cálculos a través de consideraciones concernientes a ciertas condiciones de equilibrio. Podríamos ahora intentar *definir* la temperatura de un sistema radiante S_1 con referencia a la condición de que está en equilibrio con uno de nuestros previos sistemas S_2 cuya

temperatura t se conoce de acuerdo con nuestra anteriores consideraciones. Esto es debido a que el sistema S_2 debe considerarse también como un cuerpo radiante; y es dable pensar que existen dos sistemas S'_2 y S''_2 que, desde el punto de vista de la termodinámica ordinaria y empleando menos variables de estado, están en estado idénticos pero cuando se los examina desde el punto de vista de la radiación difieren entre sí. Por esta razón S_1 no necesita estar en equilibrio simultáneo con S'_2 y S''_2 y cada vez que se da este caso es imposible asignarle una temperatura t en el sentido ordinario del término. Antes de dar una respuesta a la cuestión precedente, la misma debe tratarse mediante un análisis detallado. Similares reservas se aplican al concepto de entropía debido a su definición está estrechamente ligada al concepto de temperatura absoluta.

En lo referente a la termodinámica de los fluidos en movimiento (y aquí uno puede incluir también la teoría del flujo de calor) las dificultades son de naturaleza diferente en tanto los procesos pueden ser analizados sin tomar en consideración la radiación.

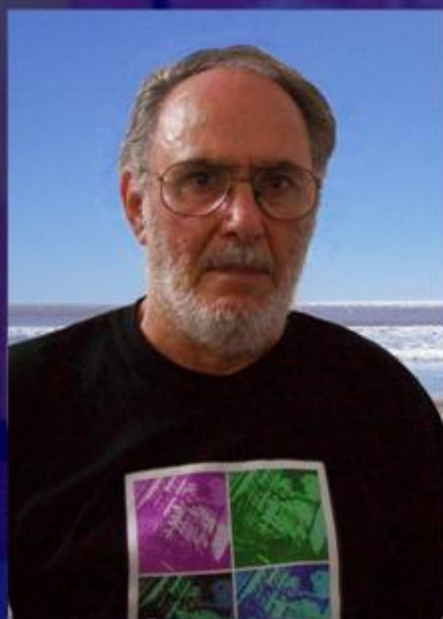
Presumiblemente, en este caso podríamos asignarle cierta temperatura a cada punto del sistema y considerarlo como si fuera una función del tiempo. Por lo tanto, es posible que tal temperatura dependa de todas las variables de estado, es decir, en este caso también de las velocidades.

A pesar de todo esto, no podríamos emplear nuestros métodos para la determinación de las funciones de la energía debido a que todos los procesos se han tornado irreversibles debido a la fricción interna, algo no que puede despreciarse.

Bonn, 10 de diciembre de 1909.

La Termodinámica es un intento de encuadrar en un conjunto de relaciones las observaciones experimentales de las propiedades y de ciertos procesos que ocurren en sistemas macroscópicos en los cuales hay intercambio de calor y/o trabajo con el medio que los rodea. A partir de mediados del siglo XIX se han establecido los principios que rigen a esta disciplina, de los cuales, el llamado Segundo Principio, ha suscitado múltiples debates acerca de su real significado y su alcance. La variable principal involucrada en este principio es la entropía, que si bien tiene una definición unívoca, el cociente entre el calor que intercambia reversiblemente un sistema con una fuente térmica y la temperatura de dicha fuente, ha generado y genera diversas interpretaciones, como ser una medida del desorden de un sistema, un indicador de la capacidad de disipar energía, etc.

En este trabajo, Miguel Katz, analiza los enunciados más relevantes que se han publicado y las objeciones que les han sido presentadas, encontrando que si bien cada uno de esos enunciados tiene validez para ciertos tipos de transformaciones, ninguno tiene validez para *todo* tipo de transformación o sistema termodinámico.



Miguel Katz, además de ser Profesor en Química y Licenciado en enseñanza de la Química es Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia.

A lo largo de su extensa carrera, ha sido docente de Termodinámica en varias instituciones terciarias y universitarias, donde alternó su pasión por esta disciplina con el dictado de cursos sobre Historia de la Ciencia. Ha sido Consultor del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo en temas de su especialidad y ha escrito numerosos trabajos sobre distintos aspectos de la Química.

ISBN 978-987-46579-1-6



9 789874 657916