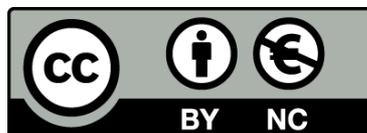




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Análisis lógico-comparativo de las formulaciones de la termodinámica

Juan Manuel Sánchez Ferrer



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0. Spain License.**

DEPARTAMENTO
DE
LÓGICA, HISTORIA Y FILOSOFÍA DE LA CIENCIA
(FACULTAD DE FILOSOFÍA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA)

**ANÁLISIS LÓGICO-
COMPARATIVO DE
LAS
FORMULACIONES DE
LA TERMODINÁMICA**
(TESIS DOCTORAL)

DOCTORANDO

JUAN MANUEL SÁNCHEZ FERRER

DIRECTOR DE LA TESIS DOCTORAL

JESÚS MOSTERÍN DE LAS HERAS

TUTOR DE LA TESIS DOCTORAL

JOSÉ ANTONIO DÍEZ CALZADA

ANÁLISIS LÓGICO- COMPARATIVO DE LAS FORMULACIONES DE LA TERMODINÁMICA

TESIS DOCTORAL DEL PROGRAMA DE DOCTORADO
HISTORIA Y FILOSOFÍA DE LA CIENCIA

REAL DECRETO 185/1985
(BIENIO 1996-1998)

AUTOR

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'JMF', is written over a faint, light-colored rectangular stamp or watermark.

JUAN MANUEL SÁNCHEZ FERRER
(DOCTORANDO)

ÍNDICE

ABSTRACT_____p.	6
RESUMEN_____p.	7
INTRODUCCIÓN_____p.	9
NECESIDAD DE CLARIFICAR EL PROBLEMA_____p.	16
<u>1ª PARTE. EL CONTEXTO CIENTÍFICO</u> _____p.	17
1. EL CONJUNTO DE LAS CONCEPCIONES IMPLICADAS__p.	19
2. INTRODUCCIÓN A LA IDEA DE CONTENIDO FÍSICO EN LA PERSPECTIVA FUNDAMENTAL CLAUSIANA_____p.	42
3. CONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO CLAUSIANO DE ENERGÍA TERMODINÁMICA_____p.	48
4. RECONSTRUCCIÓN DE LA TEORÍA DE LAS TRANSFORMACIONES EN LA 1ª FASE DE LA 2ª ETAPA CLAUSIANA_____p.	91
5. INTRODUCCIÓN DEL CONCEPTO DE TEMPERATURA ABSOLUTA_____p.	106
6. RECONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO ENTRÓPICO DE LA 1ª ETAPA DE LA 2ª FASE CLAUSIANA (1ª PARTE)_____p.	111
7. RECONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO ENTRÓPICO DE LA 1ª ETAPA DE LA 2ª FASE CLAUSIANA (2ª PARTE) _____p.	120
8. FORMULACIÓN ENTRÓPICA DE LA 2ª	

LEY DE LA TERMODINÁMICA	p. 136
9. EXTENSIÓN DE LA TERMODINÁMICA CLAUSIANA	p. 162
10. TERMODINÁMICA DE GIBBS	p. 181
11. EXTENSIÓN DE LA TERMODINÁMICA DE GIBBS	p. 187
12. TERMODINÁMICA DE CARATHÉODORY	p. 199
13. EXTENSIÓN DE LA TERMODINÁMICA DE CARATHÉODORY	p. 206

2ª PARTE. CLARIFICACIONES EPISTEMOLÓGICAS

<u>Y METODOLOGÍA</u>	p. 213
1. CLARIFICACIONES EPISTEMOLÓGICAS	p. 215
2. SOBRE EL DESARROLLO DE LA RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA	p. 294

3ª PARTE. ANÁLISIS COMPARATIVOS

1. EN RELACIÓN AL PROBLEMA PRINCIPAL	p. 305
2. EN RELACIÓN A LAS EXTENSIONES DEL PROBLEMA PRINCIPAL MÁS ALLÁ DE LA PERSPECTIVA MACROSCÓPICA CLÁSICA	p. 356

4ª PARTE. CONCLUSIONES

1. SOBRE LOS CONCEPTOS DE ENERGÍA Y ENTROPÍA TERMODINÁMICAS	p. 370
2. CONCLUSIONES COMPARATIVAS CLAUSIUS-GIBBS	p. 374

3. CONCLUSIONES COMPARATIVAS

CARATHÉODORY-CLAUSIUS _____ p. 383

4. CONCLUSIONES FINALES _____ p. 389**APÉNDICES _____ p. 393**

1. APÉNDICE CLASIFICATORIO DE TERMODINÁMICAS _____ p. 394

2. CONSTRUCCIÓN DE RICOU DE LA MAGNITUD E _____ p. 439

3. APÉNDICE RELATIVO A LA RECONSTRUCCIÓN DEL
CONCEPTO ENTRÓPICO CLAUSIANO _____ p. 441

BIBLIOGRAFÍA NUCLEAR _____ p. 447

**FE DE ERRATAS RESPECTO AL EJEMPLAR
DEPOSITADO EN LA UNIVERSIDAD _____ p. 453**

DOCTORAL DISSERTATION ABSTRACT

This doctoral dissertation focuses on a case study in comparative thermodynamics. The main objective is described below.

Because fundamental thermodynamics plays a fundamental role in the historical development of the thermodynamic concepts known as the 2nd stage of the Clausius, Gibbs and Carathéodory cycles, the main objective of this work is to establish a complete set of comparative conclusions regarding the physical content of these thermodynamic concepts using a classical macroscopic approach.

This thesis is divided into 4 sections: the 1st section is a review of the literature in the scientific context related to the topic; the 2nd section includes a series of epistemological clarifications and the methodology used in this work; the 3rd section comprises a comparative analysis of the aforementioned thermodynamics (Clausius, Gibbs and Carathéodory); and the 4th section covers the conclusions derived in this study. The 5th section contains the appendices (a total of 3).

The main final conclusion of this thesis is the following:

The thermodynamic concepts and postulates developed by Clausius would include those of Gibbs and Carathéodory if Clausius had included the idea of thermodynamic equilibrium (an idea that Gibbs did indeed include and, in a certain form, Carathéodory did as well) and the idea of ‘chemical action’ (which was implicitly included by Gibbs and Carathéodory), except with regard to a relatively specific topic related to the thermodynamics developed by Carathéodory. Therefore, it is concluded on the basis of pairwise comparisons both that the physical contents of the three types of thermodynamics are different despite the physical content common to all three of them and that each pair has some shared content.

Now, if we additionally consider that to derive Carathéodory’s first axiom from the theory of Clausius, the empirical temperature, t_i , is assumed to be a parameter that is always a function of p_i , V_i and m_i . This is because, in the context of Carathéodory’s theory, once the chemical composition of phase i (or homogeneous subsystem i under consideration) is known, it is then always possible to find a function, h_i , such that $t_i = h_i(p_i, V_i, m_i)$. This feature leads to the conclusion that part of Carathéodory thermodynamics is not present in the other two.

RESUMEN DEL ENSAYO

Este ensayo es la resolución de un ejercicio de Termodinámica comparada. Los objetivos que se han perseguido en su desarrollo son los siguientes:

1. Objetivo principal

Sean las termodinámicas fundamentales de la vertebración histórica de los conceptos específicamente termodinámicos, es decir, la termodinámica de lo que aquí se denomina 2ª etapa de Clausius, la gibbsiana y la de Carathéodory. El objetivo principal es establecer un conjunto completo de conclusiones comparativas, en perspectiva macroscópica clásica, de dichas termodinámicas por su contenido físico.

2. Extensiones del enunciado del objetivo principal

2.1. Comparación de las extensiones de dichas termodinámicas, por el contenido físico, a dominios macroscópicos clásicos para las que no fueron formuladas originariamente.

2.2. Comparación de las extensiones de dichas termodinámicas, por el contenido físico, al dominio de la física relativista macroscópica.

2.3. Comparación microscópica de dichas termodinámicas por el contenido físico.

3.1. Comparación con la física fundamental clásica como referencia comparativa

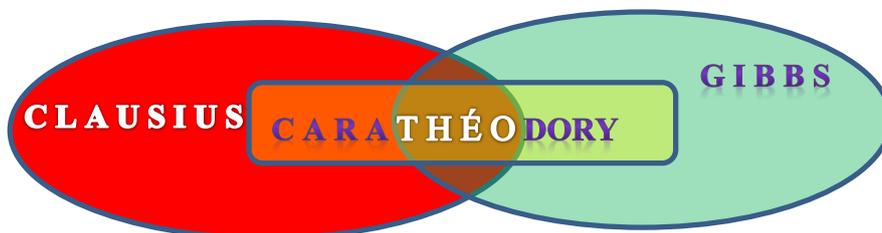
3.2. Comparación con la física fundamental cuántica como referencia comparativa

3.3. Comparación microscópica con la física fundamental relativista como referencia comparativa.

■ La memoria de la tesis doctoral consta de 4 partes: la 1ª es una exposición del contexto científico a considerar, la 2ª incluye una serie de clarificaciones epistemológicas y la metodología aplicada, la 3ª es una serie de análisis comparativos relativos al conjunto de las tres termodinámicas mencionadas (Clausius, Gibbs y Carathéodory), la 4ª es la parte destinada a las conclusiones, y la 5ª es la parte de los apéndices (3 en total).

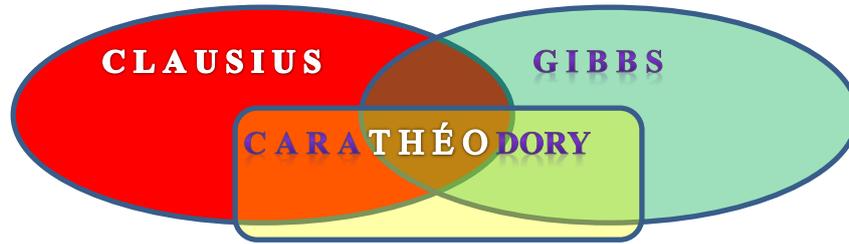
La conclusión final principal de la tesis es la siguiente:

Puesto que, salvo en un tema relativamente puntual que atañe a la termodinámica de Carathéodory, las concepciones y postulados propiamente termodinámicos de Clausius incluirían los propiamente termodinámicos de Gibbs y Carathéodory si no fuera porque Clausius ni incluyó la idea de equilibrio termodinámico (que sí incluyó Gibbs, y, en cierta variante, Carathéodory) ni la idea de ‘acción química’ (que si incluyeron implícitamente Gibbs y Carathéodory), se concluye que dos a dos son diferentes los contenidos físicos de las tres termodinámicas a pesar de que las tres tengan un contenido físico común, y de que dos a dos tengan contenidos comunes. Es el siguiente el diagrama de Venn que representa *grosso modo* las relaciones de contenido físico entre las tres termodinámicas (como está argumentado en la memoria):



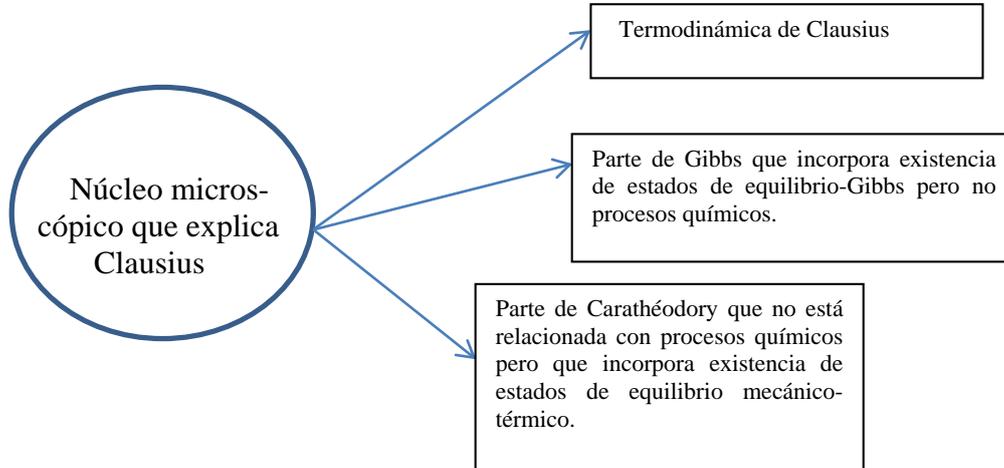
Ahora bien, si además consideramos que para llegar al axioma 1 de Carathéodory, desde Clausius, se ha de suponer que la temperatura empírica t_i es siempre un parámetro en función de p_i , V_i y m_i , ya que en el contexto de Carathéodory, reconocida la composición química de la fase i (o subsistema homogéneo i a considerar), siempre es posible determinar una función h_i tal que $t_i = h_i(p_i, V_i, m_i)$, entonces se ha de considerar que hay una parte de la termodinámica de Carathéodory que no está presente en las otras dos.

Así, se pasa al siguiente diagrama de Venn relativo a la comparación entre los contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales:



En lo que respecta a las comparaciones de las posibles extensiones de las termodinámicas históricamente fundamentales, no hay variaciones en cuanto a la topología *grosso modo* de los diagramas de Venn correspondientes. Básicamente esto es así porque las variaciones que hay al pasar del contexto clásico al relativista no afectan substancialmente al motivo por el que en el contexto clásico originario las concepciones de Clausius abarcan a las de Gibbs y Carathéodory excepto en el tema del equilibrio termodinámico y en el tema de las acciones químicas.

Dada la concepción aquí aplicada de contenido físico, el diagrama anterior permanece prácticamente invariable en perspectiva microscópica. No obstante, en perspectiva microscópica hay conexiones lógicas entre las tres termodinámicas dadas que no se pueden observar macroscópicamente. Al respecto, el esquema de relaciones lógicas entre las tres termodinámicas citadas es el siguiente:



INTRODUCCIÓN

Me adentré en la Física con miras filosóficas, y una conclusión que extraje es que su resplandeciente y bien engrasada maquinaria matemática oculta sobremana sus conceptos. Tras este ropaje, los conceptos físicos resultan ser, al menos en mi opinión, unos grandes desconocidos.

Ahora bien, en este contexto donde la Matemática reluce en su máxima expresión, la Termodinámica es introducida comúnmente como singular área en la que la selva matemática mengua dejando relucir los conceptos en sí mismos. Sin embargo, este claro de selva es llamativamente oscuro. Con palabras como “energía” y “entropía” el estudiante siente que está ante conceptos grandiosos (que lo son) de gran trasfondo metafísico; no obstante, esta grandiosidad aflora envuelta en una oscura nebulosa que suele considerarse connatural porque habitualmente se considera que lo profundo y elevado inherentemente va de la mano de lo oscuro. Pero esta impresión es meramente circunstancial a mi juicio. Cuando ha resultado oscura la profundidad de los grandes filósofos ha solido ser simplemente por carencia de tiempo para escribir el ingente flujo de sus ideas, y es que cuanto más abstracta y profunda es una idea en bruto más tiempo lleva lograr expresarla con claridad. En realidad, los conceptos en general pueden precisarse de forma clara, y los conceptos físicos no son una excepción; otra cosa es que realmente sea costosa la tarea de expresarlos.

Mi interés por clarificar los conceptos físicos, especialmente los de la Física cuántica y los de la Termodinámica, me llevaría finalmente a contactar con Jesús Mosterín y plantearle la idea de desarrollar un proyecto de tesis doctoral de filosofía de la ciencia que tratase sobre los conceptos de entropía. Mosterín reaccionó con una propuesta que abarca la que le planteé de entrada. Me planteó desarrollar un proyecto de gran envergadura que él tenía en mente como continuación de los estudios de Moulines sobre Termodinámica: desarrollar un estudio comparativo de las termodinámicas desde un punto de visto lógico-conceptual. Tal propuesta me pareció asunto de gran interés desde el primer momento, con el atractivo añadido de que incluía ocuparse de las concepciones de entropía. La acepté prácticamente de inmediato. El ensayo que sigue es precisamente resultado de desarrollar la tarea que me encomendó Mosterín.

En los manuales actuales de termodinámica no es rara la reunión relativamente heteróclita de conclusiones extraídas de termodinámicas de diferente origen. En tales manuales, las conclusiones recogidas de diferentes formulaciones termodinámicas se agrupan por capítulos correlativos a las mismas. Frente a esto, el lector supone naturalmente que estos capítulos son diferentes maneras de vislumbrar lo mismo; sin embargo, incluso a día de hoy se echa en falta un estudio detallado para discernir directamente sobre la licitud de semejante impresión inicial.

En esta exposición se mantiene como central una representación de la actual Termodinámica como una red de *teorías*¹ (cada una constituyendo una termodinámica) que *de facto* no se ha desarrollado con un punto de vista unitario, sino con varios puntos

¹El término “teoría” ha sido tomado aquí con el significado de sistema de conceptos y conocimientos empíricos con cierto grado de consistencia y organización global. En este sentido, el significado de “teoría” se aproxima al de “cuerpo de conocimiento” que aparece en la introducción de la tesis doctoral de Julián Garrido (ver bibliografía, para detalles bibliográficos). Dado lo expuesto en *Diccionario de lógica y filosofía de la ciencia*, de Jesús Mosterín y Roberto Torretti (ver bibliografía para detalles bibliográficos), la concepción aplicada aquí de teoría abarca tanto la concepción sintáctica de teoría como la semántica y la pragmática de la misma.

Paradigma de teoría es lo que se denomina *teoría axiomática*. Una teoría axiomática es una teoría (o cuerpo de conocimiento) que ha alcanzado el *status* ideal de consistencia y organización. En el capítulo 1 de la 2ª parte se ofrecen más detalles sobre la concepción de teoría y sus aplicaciones para el desarrollo del proyecto.

de vista (incluso entrecruzados), siendo éstos sobre todo los subyacentes en tres termodinámicas de fundamental importancia científico-histórica: la termodinámica de Clausius, la termodinámica de Gibbs y la termodinámica de Carathéodory.

Así, uno de los puntos clave desarrollados es que no puede hablarse de conceptos establecidos de manera unitaria en Termodinámica, sino de una red de conjuntos de conceptos interrelacionados, a pesar de cierta tendencia muy extendida de hablar en sentido contrario. Por tanto, en lo que respecta a obras metateóricas² claves en las que aparece el término “Termodinámica”, éste no puede leerse como referido a un *corpus* en el que están implicados de manera unitaria unos conceptos generales termodinámicos (que vendrían a ser en principio el de ‘equilibrio’, el de ‘entropía’, el de ‘energía’, etc.) que integran el resto de conceptos teóricos de las diferentes termodinámicas herederas de las diferentes escuelas termodinámicas históricas. En realidad, *de facto* todavía no existe dicha termodinámica fuera de las metas científicas virtualmente deseables.

La idea de que existe una termodinámica unitaria sigue estando no obstante muy viva y presente. Esto ha inducido que normalmente diferentes conceptos termodinámicos estén comúnmente designados con un mismo término por mera concomitancia. A su vez, esto mismo da lugar a una marcada polisemia al respecto de los términos termodinámicos fundamentales, lo cual conlleva cierta confusión conceptual relativa a los principios termodinámicos. Resulta entonces frecuente que cada enunciado termodinámico fundamental sea leído en función de significados que no corresponden a los asignados originariamente por el autor del mismo.

El que haya habido diferentes puntos de vista subyacentes a la hora de elaborar termodinámicas no sólo ha supuesto incoherencia conceptual, pues naturalmente también ha supuesto diferencias de contenido entre las termodinámicas, hasta el punto de que por lo común no hay equivalencia entre ellas dos a dos. Precisamente, el objetivo principal implicado en este ensayo ha sido comparar entre sí las termodinámicas históricamente fundamentales (la termodinámica de Clausius, la termodinámica de Gibbs y la termodinámica de Carathéodory) por sus contenidos físicos³, y finalmente se ha demostrado exhaustivamente que no son equivalentes en el sentido de que no abarcan ni mucho menos los mismos contenidos físicos.

Desde el punto de vista metateórico, no puede hablarse en general de que este ensayo se haya desarrollado aplicando ideas filosóficas de un autor en concreto. Ahora bien, subyace aquí un empirismo relativamente radical por el que una ciencia ideal consiste en aseveraciones observacionales (o, si se prefiere, juicios perceptivos) contruidos lógicamente para ser conjuntados axiomáticamente. O sea, desde el punto de vista filosófico, en cierto sentido este ensayo corresponde a la tradición clásica (o *Concepción Heredada*), pero teniendo presente los problemas que se encontraron los filósofos empiristas de la ciencia durante el siglo XX.

Los filósofos empiristas del siglo XX intentaron construir las teorías científicas en base a aseveraciones observacionales empleando un lenguaje de 1^{er} orden. La ventaja de los formalismos de 1^{er} orden es que están bien definidos, son abordables y relativamente potentes desde el punto de vista lógico; de hecho, como demostró Gödel en 1930, albergan siempre la posibilidad de construir cálculos deductivos de reglas que permiten deducir cada una de las consecuencias de un núcleo cualquiera de sentencias. Sin embargo, el

²Una obra metateórica clave en la que aparece el término “Termodinámica” es *Exploraciones metacientíficas*, de Carlos Ulises Moulines (ver bibliografía para detalles bibliográficos).

³La concepción aquí aplicada de contenido físico se aproxima en primera instancia a la que los físicos aplican cuando interpretan experimentalmente (o empíricamente) un enunciado de ley física; no obstante, en el capítulo 1 de la parte 2 hay un desarrollo de esta concepción establecido desde un punto de vista filosófico, con tal de profundizar lo suficientemente al respecto.

proyecto de construir una ciencia basada en postulados observacionales en base a un lenguaje de 1^{er} orden tropezó con varios problemas teóricos de envergadura. El principal a mi juicio es el de cómo abordar los conceptos teóricos desde un punto de vista observacional. Dado que en las termodinámicas consideradas en este ensayo son claves los conceptos teóricos de energía termodinámica y el de entropía termodinámico, se vislumbra directamente que este problema de la *Concepción Heredada* requiere consideración especial.

Para este ensayo se ha aplicado la idea de que fundamentalmente es cuestión de incrementar la potencia de la lógica aplicada el poder superar dicha problemática con la que se topó la *Concepción Heredada*. Esta opinión está en consonancia con la de Hempel en su última época, pues llegó a afirmar que es posible introducir conceptos teóricos muy complejos exclusivamente a través del lenguaje observacional si el aparato lógico y matemático aplicado es lo suficientemente potente⁴.

En este ensayo se ha incrementado la potencia de la lógica aplicada complementando la lógica de 1^{er} orden con la teoría de conjuntos (incluyendo el concepto de equivalencia de sucesiones de Cauchy de números racionales⁵) y la implementación de enunciados condicionales contrafácticos⁶ (o *condicionales subjuntivos*).

Según el planteamiento típico de la *Concepción Heredada*, dado un enunciado condicional cualquiera (sea $A_1 \Rightarrow A_2$ este condicional cualquiera, con A_1 y A_2 siendo dos enunciados cualesquiera), $A_1 \Rightarrow A_2$ sólo es falso en caso de que A_1 sea verdadero y A_2 falso; sin embargo, para este ensayo se ha estimado que sólo considerando este tipo de enunciados condicionales no se pueden expresar en términos observacionales los conceptos fundamentales de la Física (y, por ende, de la Termodinámica). Por ello, para acabar de expresar en términos observacionales los conceptos teóricos a considerar se ha utilizado también otro tipo de enunciado condicional (no presente en la lógica de predicados de 1^{er} orden).

Desde el punto de vista metodológico, después de una tarea recopilatoria inicial lo siguiente consistió en ocuparse del ordenamiento y reestructuración de las exposiciones originales de Clausius, Gibbs y Carathéodory, con tal de facilitar la comparación entre las mismas. La termodinámica que ha requerido especial reestructuración añadida ha sido la de Clausius, ya que él mismo la expuso de manera relativamente informal, lo cual contrasta con las exposiciones originales de las termodinámicas de Gibbs y de Carathéodory (que desde el principio estuvieron expuestas con unos principios explícitamente más delimitados). En relación a la termodinámica de Gibbs, se ha tomado como una referencia clave la axiomatización que Moulines desarrolló de ella (axiomatización en la que queda patente que Gibbs consideró implícitamente más axiomas de los que él mismo señaló explícitamente). En lo que respecta a la termodinámica de Carathéodory, su exposición original se ha considerado suficientemente estructurada, no en vano la termodinámica de Carathéodory tradicionalmente ha sido considerada modelo de axiomatización termodinámica; ahora bien, no es posible olvidar por otra parte que ha

⁴Al respecto ver, por ejemplo, IV, 2 de la parte II de Wolfgang Stegmüller (1974). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

Como es sabido, uno de los problemas metateóricos asociados al positivismo lógico del siglo XX es precisamente el problema de los denominados conceptos teóricos de la ciencia.

⁵La introducción en este ensayo de la relación de equivalencia de sucesiones de Cauchy de números racionales está íntimamente relacionada con la construcción de Cantor del conjunto de los números reales.

⁶Sobre enunciados condicionales contrafácticos ver, por ejemplo, *Diccionario de lógica y filosofía de la ciencia* (de Jesús Mosterín y Roberto Torretti), o también Richard Jeffrey (2004). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

habido investigadores que han sacado a relucir fallas en la formulación termodinámica de Carathéodory (al respecto ver, por ejemplo, a Truesdell⁷ o a Whaples⁸, entre otros).

En lo que respecta a las estructuras de dichas termodinámicas también se ha considerado la axiomatización de Julián Garrido de la termodinámica de los procesos cuasiestáticos en el contexto de Gibbs.

En lo esencial, la comparación propiamente dicha de estas termodinámicas ha consistido en el fondo en comparar entre sí sendos contenidos físicos de las mismas.

La idea del método comparativo aplicado puede explicarse de entrada *grosso modo* con un ejemplo. Imagínese la construcción de sendas maquetas B y C de dos castillos diferentes, mediante piezas de un juego de construcción, pero partiendo de un mismo tipo de maqueta A ya hecha de castillo. Puede compararse a fondo la maqueta B con la A considerando precisamente los pasos a seguir para conseguir materializar la maqueta B partiendo de la A, y también puede compararse a fondo la maqueta C con la maqueta A de la misma manera; además, comparando de dicha manera la maqueta B con la A y la C con la A, implícitamente también se compara a fondo la maqueta C con la B.

En el contexto de las termodinámicas a comparar, el método que se ha aplicado puede considerarse afín al del ejemplo anterior, y tiene dos fases principales concatenadas.

La 1ª ha consistido en determinar, partiendo de una misma termodinámica (precisamente una de las de Clausius adecuadamente elegida), tanto el proceso a seguir para llegar constructivamente a la termodinámica de Gibbs como el a seguir para llegar constructivamente a la de Carathéodory. La termodinámica de Clausius elegida como punto de partida ha sido aquella cuyo contenido físico más explícitamente patente está.

La 2ª ha consistido en comparar cada una de las termodinámicas de llegada (una es la de Gibbs y la otra es la de Carathéodory) con la elegida de Clausius en base a los respectivos procesos constructivos seguidos para llegar a las termodinámicas de llegada desde la termodinámica clausiana elegida. Al comparar estos dos procesos constructivos se compara implícitamente la termodinámica de Gibbs con la de Carathéodory, lo cual conlleva una 3ª fase, la de explicitación al respecto.

En calidad de tarea secundaria se han comparado entre sí (empleando una metodología afín a la antedicha) las respectivas extensiones de dichas termodinámicas a ámbitos para los que no fueron planteadas. De estos ámbitos, los aquí considerados son, por una parte, los de los procesos macroscópicos clásicos no contemplados inicialmente en las mismas, y por otra los de contextos relativistas. El método comparativo aplicado al respecto ha sido afín al aplicado en relación al objetivo principal.

Aunque para este ensayo se haya introducido como objetivo secundario llegar a conclusiones comparativas en relación a las extensiones de las termodinámicas históricamente fundamentales, subyace el convencimiento de que comprender y clarificar los conceptos de la actual Termodinámica (o termodinámicas) aplicados a ámbitos más allá de los asociados a las termodinámicas tradicionales requiere profundizar, y clarificar, los conceptos implicados en sendas extensiones de las tres termodinámicas históricamente fundamentales.

Como cabe esperar, para cada una de las termodinámicas históricamente fundamentales las hipótesis implicadas no fueron pensadas para ámbitos para los que no fue planteada (esto queda especialmente patente a la hora de extender las termodinámicas históricamente fundamentales al contexto relativista); sin embargo, aunque Clausius, Gibbs y Carathéodory estuviesen anclados en la física clásica prerrelativista y su ámbito de

⁷ Ver *What Did Gibbs and Carathéodory Leave Us About Thermodynamics?* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

⁸ Ver *Carathéodory's temperature equations* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía)

procesos estuviese limitado de entrada incluso desde el punto de vista no relativista, no cabe duda de que en las respectivas construcciones de estas termodinámicas se han aplicado concepciones que realmente son aplicables a ámbitos para las que no fueron pensadas explícitamente. Esta afirmación también es cierta para la extensión de dichas termodinámicas al contexto relativista.

En lo que respecta a conclusiones sobre las respectivas extensiones de las termodinámicas históricamente fundamentales, se ha concluido que la falta de una perspectiva unitaria en el establecimiento de éstas también conlleva diferencias en sus respectivas extensiones, en cuanto a contenido físico. Es natural esta conclusión, puesto que si el conjunto de ideas aplicadas es diferente en las tres, cabe esperar que sea diferente en las tres lo que pueda determinarse en cuanto a contenido físico aplicando dichas ideas en ámbitos para las que no fueron inicialmente planteadas.

En el desarrollo del proyecto se ha vislumbrado que simplemente incrementando la potencia de los recursos lógicos y matemáticos que aplicaron los respectivos autores de las tres termodinámicas a comparar es posible extender en cierto grado el ámbito de cada una. Este ensayo contiene un estudio detallado de cómo incorporando enunciados contrafácticos así como la concepción de relación de equivalencia de sucesiones de Cauchy de números racionales, es posible extender a un dominio más amplio que el original cada una de dichas termodinámicas sin necesidad de eliminar ninguna idea aplicada en su construcción. No obstante, en lo que respecta a ciertos ámbitos, como es el caso del relativista, no todas las ideas aplicadas para construir dichas termodinámicas son válidas, por lo que una parte importante de dichas ideas ha de ser eliminada a la hora de intentar extenderlas a estos otros ámbitos.

Se vislumbra entonces que es clave para la comparación de las respectivas extensiones de las termodinámicas a comparar el determinar con precisión las ideas que albergan en su construcción. Pero determinar exhaustiva y consistentemente el conjunto de estas ideas requiere haber establecido el conjunto de ideas asociadas a la Ciencia, lo cual todavía no se ha conseguido con exhaustividad⁹. Así, cabe esperar que la tarea de determinar un conjunto consistente y completo de dichas ideas requiera una tarea de más enjundia que la necesaria para cumplimentar el objetivo principal de este proyecto. No obstante, se ha establecido un limitado pero importante conjunto de dichas ideas para cada una de las termodinámicas a comparar, y ha sido éste el considerado para llegar a las conclusiones interteóricas en cuanto a contenido físico que en este ensayo figuran sobre las respectivas extensiones de las termodinámicas a comparar.

Desde el punto de vista microscópico es la física fundamental la teoría de referencia en las comparaciones; no obstante, dado lo que en este ensayo se entiende por contenido físico de una teoría física, desde el punto de vista microscópico no cabe esperar unas conclusiones comparativas diferentes a las que se establezcan macroscópicamente en relación a sendos contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales. Ahora bien, desde el punto de vista microscópico sí cabe encontrar conexiones lógicas ‘ocultas’ entre las termodinámicas a comparar, que en el contexto macroscópico no pueden ser sacadas a la luz. Por otra parte, resulta que el estudio comparativo microscópico ha topado con una dificultad teórica: lo establecido actualmente sobre

⁹En palabras de Jesús Mosterín escritas en *Diccionario de lógica y filosofía de la ciencia*:

“Las teorías científicas son algo muy complejo que, al menos en parte, está en los cerebros de los científicos, pero la concreta plasmación neural de las teorías sobrepasa nuestra capacidad cognitiva, dado lo mal que entendemos el funcionamiento del cerebro. Si queremos caracterizarlas, tenemos que limitarnos a precisar más o menos formalmente algunos de sus rasgos característicos, dejando otros en la penumbra.” (Ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

reducción de la Termodinámica a la física fundamental está lejos de ser suficiente para cumplimentar los objetivos predeterminados para este ensayo.

Está realmente extendida y viva la idea de que la Mecánica estadística es la teoría con la que la Termodinámica queda reducida a la Física fundamental; sin embargo, en este ensayo se ha incluido un análisis metateórico por el que se concluye una opinión que muchos considerarán controvertida (o incluso sumamente controvertida) pero que está de acorde con las conclusiones establecidas por Lawrence Sklar¹⁰: con la Mecánica estadística no se reduce la Termodinámica a la Física fundamental porque parte de las premisas de la Mecánica estadística se apoyan directamente sobre resultados de la Termodinámica, por lo que a fin de cuentas la Mecánica estadística no justifica la Termodinámica desde la Física fundamental. El hecho de que la Mecánica estadística haya conllevado grandes predicciones exitosas en la historia de la Física no implica, sin embargo, que con ella pueda conseguirse exhaustivamente conclusiones definitivas en el marco del análisis comparativo interteórico de las termodinámicas históricamente fundamentales. Como alternativa más adecuada que la Mecánica estadística, para este ensayo se ha realizado el análisis comparativo-microscópico en el contexto de las ideas de la sinérgica de Haken¹¹, por razones que se exponen en este ensayo.

Si recurrir a la física fundamental para explicar la Termodinámica no relativista ya es problemático, todavía más lo será recurrir a la Física fundamental para explicar la termodinámica relativista. Por tanto, hoy por hoy, recurrir a la Física fundamental no es precisamente la panacea para superar la problemática que de por sí tiene la termodinámica relativista, tanto porque no todas las ideas subyacentes de la termodinámicas tradicionales son aplicables al contexto relativista como porque el estudio experimental de los fenómenos macroscópicos relativistas plantea formidables retos tecnocientíficos.

Dadas las problemáticas teóricas expuestas tanto en relación a la comparación microscópica de las termodinámicas históricamente fundamentales como en relación a la comparación de las respectivas extensiones de las mismas, ha sido necesario plantearse un estudio preparatorio relativo a los siguientes puntos:

- a) clarificar completamente qué es comparar extensiones de teorías.
- b) resolver completamente la reducción de la Termodinámica a la Física fundamental.
- c) establecer el conjunto completo de ideas subyacentes en dichas termodinámicas.

■ Así, no puede realizarse un análisis comparativo completo sobre las extensiones de las termodinámicas dadas sin una metateoría completa para superar a), b) y c). Pero establecer dicha metateoría requiere de hecho de una tarea intergeneracional todavía pendiente. Por tanto, ni es completo el conjunto de resultados de este ensayo sobre la comparación de las extensiones de dichas termodinámicas ni tampoco lo es el de la comparación microscópica de las mismas; pero se espera que estos resultados sean referencia fundamental para estudios posteriores a éste.

1. Enunciado del objetivo principal del proyecto desarrollado

Sean las termodinámicas fundamentales de la vertebración histórica de los conceptos específicamente termodinámicos, la termodinámica de lo que aquí se denomina 2ª etapa¹² de Clausius, la gibbsiana y la de Carathéodory. El objetivo principal es establecer un conjunto completo de conclusiones comparativas, en perspectiva macroscópica clásica, de dichas termodinámicas por su contenido físico.

¹⁰ Ver, por ejemplo, *Physics and Change*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

¹¹ Para iniciarse en las ideas de la Sinérgica de Haken ver, por ejemplo, *Erfolgsgheimnisse der natur* (Versión española: *Fórmulas del éxito en la Naturaleza (Sinérgica: la doctrina de la acción en conjunto)*).

¹² Sobre en qué consiste la 2ª etapa de Clausius, ver sección 1.1. de la parte 1.

2. Extensiones del enunciado del objetivo principal

1. Comparación de las extensiones de dichas termodinámicas, por el contenido físico, a dominios macroscópicos clásicos para las que no fueron formuladas originariamente.
2. Comparación de las extensiones de dichas termodinámicas, por el contenido físico, al dominio de la física relativista macroscópica.
3. Comparación microscópica de dichas termodinámicas por el contenido físico.
 - 3.1 .Comparación con la física fundamental clásica como referencia comparativa
 - 3.2. Comparación con la física fundamental cuántica como referencia comparativa
 - 3.3. Comparación microscópica con la física fundamental relativista como referencia comparativa.

NECESIDAD DE CLARIFICAR EL PROBLEMA

El problema enunciado en la anterior introducción es de carácter metateórico, pues los ‘datos’ del mismo son teorías científicas.

Es intrínseco a toda resolución de problema metateórico implementar en ella la propia clarificación del problema, incluso pareciéndonos *a priori* clara su formulación, pues surgiendo todo problema metateórico de la oscuridad de unos pensamientos e ideas, la oscuridad sigue al alegarlos en la formulación. Por ejemplo, cuando uno se pregunta sobre en qué consiste un ser vivo, parece que la pregunta está clara, pero al justificar la respuesta resulta patente la necesidad de aclarar la pregunta. Algo similar ocurre en relación al problema principal que motiva este proyecto, pues aun pareciéndonos claro (o relativamente claro), una gran parte de la dificultad ha estribado precisamente en clarificar en qué consiste.

Dado que la clarificación del enunciado de un problema requiere profundizar primero en las concepciones alegadas en su enunciación, su resolución ha de comenzar con la clarificación de las mismas (aunque en función del propio problema de entrada). Ahora bien, incluso en el campo científico es inhabitual conseguir clarificación completa sólo en base a lo explícito del enunciado, pues suele haber supuestos ocultos no expresados en el enunciado (entre otros asuntos). Y averiguar lo implícito requiere conocer el contexto del problema, junto con detalles en torno a su propia enunciación.

■ Leyendo el enunciado del problema principal de este proyecto queda claro que hay implicados en el problema 3 teorías termodinámicas. A su vez, en las enunciaciones de éstas están implicados términos científicos: unos son específicos de la termodinámica dada y otros están ‘heredados’ de la mecánica. Así, entender el enunciado del problema conlleva profundizar en el significado de términos termodinámicos, mecánicos y otros científicos.

■ Pero el análisis semántico del enunciado del problema requiere también profundizar en los significados de términos como “teoría”, “contenido físico de una teoría”, “macroscópico”, “microscópico”, lo que a su vez requiere adentrarse en ciertas consideraciones epistémico-científicas (centradas en la física) y también lógicas; y naturalmente se ha de considerar el propio lenguaje común. En definitiva, el análisis del enunciado del problema requiere profundizar en torno a

- a) concepciones científicas, b) concepciones epistemológicas,
- c) concepciones lógicas y d) convenciones lingüísticas comunes.

■ En el desarrollo de este ensayo se han establecido clarificaciones esenciales y otras meramente colaterales en principio.

■ Se advierte que se ha optado por exponer también ciertas aclaraciones de carácter lógico-epistemológico como base para el establecimiento de una metodología a seguir. Además, ha sido necesario establecer algunos desarrollos lógico-epistemológicos adicionales por ser insuficiente, al menos en principio, el *corpus* epistemológico relativo a lo tratado aquí.

1ª PARTE

EL

CONTEXTO

CIENTÍFICO

EL CONJUNTO DE LAS CONCEPCIONES CIENTÍFICAS IMPLICADAS

1.1. La red de termodinámicas

En cuanto al contexto de las termodinámicas fundamentales, principalmente consiste en la red de termodinámicas que se ha ido ‘tejiendo’ desde la fundación de la Termodinámica por parte de Carnot en la 1ª parte del siglo XIX.

La Termodinámica nació como ciencia de las máquinas térmicas.

Los griegos de la época helenística ya disponían de máquinas térmicas en el siglo II antes de nuestra era, incluyendo máquinas atmosféricas de vapor desarrolladas a raíz de la necesidad de elevar grandes cantidades de agua. La utilización de vapor en aquella época está expuesta en la obra de Filón de Bizancio (siglo II antes de nuestra era). La idea central era crear un vacío en una cavidad ‘expulsando’ primero el aire con vapor de agua a presión, para luego ‘contraer’ el vapor introducido, licuándolo por enfriamiento de la cavidad al verter sobre ella agua fría, quedando entonces espacio vacío de toda substancia material. Una vez creado un vacío, se conectaba la cavidad con otra de agua subterránea (de una mina, en principio) en contacto con el aire atmosférico, consiguiéndose por *horror vacui* que el agua subterránea subiera a la cavidad en superficie (en realidad, la propia Atmósfera impulsaba el agua subterránea al no existir oposición alguna a ella de presión de aire en la cavidad en superficie).

Se puede mostrar que la línea de sucesivos perfeccionamientos que parte de aquellas máquinas térmicas helénicas, en cuanto a rendimiento y potencia, conduce de manera natural a la revolucionaria máquina de Watt de la 2ª mitad del siglo XVIII (1ª Revolución industrial). Ahora bien, tuvo lugar un estancamiento relativo al desarrollo de las mismas que empezó en el siglo IV de nuestra era (coincidiendo con el inicio de la decadencia de Imperio Romano), para tornarse en prolongado olvido a partir del siglo VIII de nuestra era (años oscuros de la Alta Edad Media y degradación del Imperio Bizantino). Así, hubo que esperar al siglo XV (durante el Renacimiento) para la reanudación del desarrollo de las máquinas térmicas.

De entre las primeras máquinas térmicas conocidas de la Historia destacan las que inventó Herón de Alejandría (ver bibliografía) en el siglo I de nuestra era. De éstas destacan, por su capacidad de trabajo, el mecanismo de Herón de Alejandría para abrir y cerrar automáticamente las grandes puertas de los templos grecorromanos¹³. El desarrollo de la tecnología del vapor de la Antigüedad tuvo una de sus más exuberantes derivaciones en los complejos sistemas de calefacción (*hipocausto*) de las termas de Caracalla (211 de nuestra era), que constituían un edificio que desde el exterior semejaba una humeante fábrica del siglo XIX.

El que recogió el hilo de las máquinas térmicas en la Era Moderna fue precisamente Leonardo da Vinci, el cual diseñó un cañón que funcionaba con vapor; sin embargo, fue otro italiano, Baptista della Porta quien describió el primer artilugio del Renacimiento para elevar agua empleando vapor (siglo XVI), renaciendo así las ideas de los antiguos ingenieros helénicos para elevar agua. En Francia, Solomon de Caus describió en 1615 un artilugio similar y, en Inglaterra, David Ramseye¹⁴ obtuvo en 1630 una patente de Carlos I por un invento para “elevar agua de los pozos profundos por medio del fuego”. El artilugio

¹³ Al respecto ver, por ejemplo, *El reloj milagroso*, de Antoni Escrig. O también *Pneumáticas*, del propio Herón de Alejandría. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

¹⁴ Ver la obra *A History of Sciences*, de Stephen F. Mason (ver detalles bibliográficos en bibliografía).

de Ramseye fue la semilla plantada en Inglaterra cuyo desarrollo desembocó en la revolucionaria máquina de Watt.

Entre el artilugio de Ramseye y la máquina de Watt es pieza clave la máquina de Newcomen (1712), pues fue la primera máquina de vapor productora de movimiento mecanizado (de vaivén sobre una bomba hidráulica mecánicamente conectada a la misma), y no mera succionadora de agua que aprovecha la acción mecánica de la presión atmosférica. Como en las máquinas helénicas de extracción de agua, lo esencial era la utilización de vapor de agua (producido hirviendo agua en una vasija con una válvula que permitía la salida de vapor), pero ahora el vapor conseguido se aprovechaba para mover a presión un pistón colocado en el interior de un cilindro hueco (novedad de Newcomen que podría haber estado inspirada en el cañón de vapor de Leonardo da Vinci), pistón que a su vez transmitía el impulso adquirido para producir, a la vez que el vapor se expandía, un movimiento de ida en la bomba hidráulica conectada mecánicamente al pistón. A continuación, como en el caso de las máquinas helénicas, se producía un vacío vertiendo agua fría sobre la parte del cilindro que albergaba el vapor expandido, condensándose así el vapor; una vez creado el vacío, la acción mecánica de la Atmósfera no tenía contrapartida que impidiera mover el pistón en sentido contrario (movimiento de vuelta) al movimiento previo. Este movimiento de vuelta movía a la inversa la bomba hidráulica que había sido accionada con el movimiento previo de ida del pistón. Concluida la ida y la vuelta del pistón, el proceso entero volvía a reproducirse, y así una y otra vez.

Tras la máquina de Newcomen, en 1765 apareció por fin la máquina de Watt¹⁵, otra máquina térmica que producía movimiento de vaivén, que fue la primera en superar claramente el rendimiento de los animales para desarrollar trabajo, superando así, en toda su extensión, tanto la tecnología de la Antigüedad como la del resto del planeta. Una vez surgida la máquina de Watt y dos décadas de perfeccionamientos de la versión inicial relativos tanto a sistemas de autoregulación de la presión de vapor -regulador de bolas de Watt (1788)- como a regulación mecánica (incorporación de volante de inercia) y transmisión mecánica, se hizo natural la pregunta de si existía un límite intrínseco al rendimiento de las máquinas térmicas. He aquí donde surge como protagonista el oficial napoleónico Sadi Carnot (ingeniero militar formado en la *École Polytechnique*), que dio la 1ª respuesta certera a dicha pregunta en su obra clave: *Reflexions sur la Puisseance Motrice du Feu et sur les Machines Propes à Développer cette Puisseance*¹⁶ (1824). Y con ello fundó la Termodinámica.

El término “red termodinámica” responde al hecho de que por sí están las termodinámicas relacionadas entre sí. Es destacable que todas siguen vigentes al menos parcialmente.

Siguiendo los rastros lógico-científico-históricos de las mismas se ha establecido dicha red. En perspectiva diacrónica, ésta se originó con teorías del ámbito científico-técnico relativas a las relaciones entre el calor (Q) y el trabajo (W). La termodinámica diacrónicamente primera de la red es la de Carnot (1796-1832), que basándose en una máquina ideal (la denominada *máquina de Carnot*) introducida teóricamente en pos de encontrar un límite intrínseco al rendimiento de las máquinas térmicas, estableció aseveraciones sobre la relación entre Q y W . Diacrónicamente, la siguiente teoría de la red

¹⁵ Tal y como explicó Wilson en su artículo Sadi Carnot (ver detalles bibliográficos en la bibliografía), la máquina de Watt era básicamente una máquina de Newcomen excepto por el hecho de que el vapor no se condensaba vertiendo agua en el cilindro, sino en un recipiente aparte. Fue precisamente esta novedad lo que supuso un salto espectacular e histórico en el incremento de la potencia motriz de las máquinas térmicas, pues condensando el vapor en un recipiente aparte se mantenía caliente el cilindro del pistón (el ‘productor’ de movimiento mecánico) evitándose así consumo inútil de calor al no ser entonces necesario calentar una y otra vez el cilindro del pistón cada vez que se enfriaba para conseguir un movimiento de vuelta.

¹⁶Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

vigente es la de Joule (1818-1889), el cual introdujo nuevas aseveraciones sobre las relaciones entre Q , W y t (temperatura empírica) que no obstante son incompatibles con la teoría de Carnot expuesta en *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, obra del propio Carnot (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

Si se analiza la estructura diacrónica de la red de termodinámicas, pueden distinguirse 3 etapas:

1. La 1ª consiste en la creación de teorías dispares sobre Q y W , que incluso pueden ser parcialmente incompatibles, pero que no obstante ‘convergen’ en una síntesis.
2. La 2ª consiste en sucesivas ‘remodelizaciones’, progresivamente abstractivas, que son síntesis de las teorías de la 1ª fase. Esta etapa tiene tres fases bien diferenciadas.
3. La 3ª consiste en la aparición de varias líneas de termodinámicas que parten de la última etapa de las síntesis aludidas, es decir, de lo que de manera natural es la etapa central y de referencia en lo que respecta a la red de termodinámicas.

■ Esta estructura de desarrollo diacrónico queda compendiada con este esquema:



ESQUEMA 1

El esquema 1 refleja que existe una especie de nudo gordiano en la red, que precisamente constituye la clave central de su desarrollo, y que consiste en una serie de síntesis que tienen en común serlo de concepciones incompatibles sobre los fenómenos térmicos. Ahora bien, la idea metateórica central que subyace en tales síntesis está heredada de Kelvin (1824-1907). Ésta es la siguiente: compaginar Carnot con Joule vertebrando sus respectivas aseveraciones principales correctas en torno a principios independientes y compatibles (este conjunto de principios compatibles derivaría en las diversas versiones de los denominados *dos primeros principios de la termodinámica*).

En 1847¹⁷, Kelvin se dio cuenta de que la teoría de Carnot tiene una parte incompatible con la de Joule así como una sí compatible con la misma. Finalmente propuso no aceptar la parte de Carnot incompatible con Joule, pero resguardando lo sí compatible con Joule.

De entrada, un elemento teórico de Carnot que debía ser compatible con la teoría de Joule era precisamente la versión que Carnot consideró del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie¹⁸. Pero del famoso experimento del rotor calefactor de agua de Joule, a base de paletas giratorias calefactoras impulsado por una pesa bajo el efecto de la gravedad¹⁹, quedó claro que una de las teorías en las que se basó Carnot de entrada, la

¹⁷En el transcurso de una reunión de la Asociación Británica.

¹⁸Hacia al menos un siglo, antes de la generación de Sadi Carnot, que estaba claro que no podían existir máquinas que pudiesen generar movimiento sin causa mecánica externa a la máquina. Esta imposibilidad es una versión del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie. Ahora bien, una vez que se constituyó el concepto de energía en la Física, dicho principio empezó a expresarse empleando el concepto de energía. Así, un enunciado contemporáneo del **Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie** es el siguiente:

Es físicamente imposible la existencia de una máquina (ya sea cíclica o no) que funcione perpetuamente produciendo trabajo neto sin ninguna entrada neta externa de energía.

¹⁹ Este experimento de Joule conllevó la introducción en Termodinámica del *Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo (PQW)*. Este principio es independiente tanto de la versión de Carnot del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie como del Principio de Carnot (PC).

En contexto de *PQW* restringido al de las máquinas térmicas puede establecerse como versión del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie el siguiente enunciado:

teoría del *calórico*, tenía que ser falaz. La teoría del calórico fue substituida por Kelvin por el Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo (*PQW*), que es el principio inherente del famoso experimento de las paletas giratorias de Joule. Así, la parte de Carnot incompatible con Joule es precisamente aquello en lo que está implicado el concepto de *calórico*.

Curiosamente, con el concepto de calórico Carnot demostró, siguiendo un razonamiento lógicamente correcto, algo cierto²⁰, el Principio de Carnot²¹, un principio independiente de *PQW*, a partir de algo también cierto, la imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie en la versión de Carnot; sin embargo, con Joule se demostró experimentalmente que es falaz del concepto de *calórico*.

Por otra parte, *PC*²² no puede demostrarse de la imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie conjuntada con *PQW*. De aquí que Kelvin optara por tomar *PC* como algo inherente de un nuevo principio (denomínese al mismo *PX*) independiente del postulado de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie. Kelvin también concluyó que este principio *PX* debería ser uno más general que *PC* que no obstante permitiera inferir *PC* suponiendo válidos *PX* y la teoría de Joule -a fin de cuentas, *PC* es una aseveración restringida a un determinado tipo de procesos (el *ciclo de Carnot*) que afecta a un determinado tipo de sustancia (el gas ideal)-. Siguiendo la propuesta teórica de Kelvin, tanto Kelvin como el resto de termodinámicos que participaron en el desarrollo del nudo gordiano, se determinaron varias versiones equivalentes de *PX*. Por ejemplo, Kelvin introdujo como *PX* el denominado *Enunciado de Kelvin*²³, que no se refiere a ningún tipo de sustancia en concreto.

Otra exitosa propuesta clave teórica de Kelvin fue introducir en Termodinámica el concepto de energía *E* termodinámica. Con *E* se pudo compendiar sintéticamente *PQW* y el Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie en versión Carnot, para conformar la denominada 1ª Ley de la Termodinámica.

En consonancia con lo anteriormente expuesto, la 2ª etapa de la red está formada principalmente por 3 fases consecutivas: la 1ª es un conjunto de tres síntesis paralelas (una de Kelvin, otra de Rankine (1820-1872), y otra de Clausius (1822-1888)) para compaginar lo propiamente derivado de Carnot con lo derivado de Joule, la 2ª es una síntesis exclusivamente clausiana que recoge dos conceptos de Kelvin -energía termodinámica (*E*)

Es físicamente imposible la existencia de una máquina (ya sea cíclica o no) que funcione perpetuamente produciendo trabajo neto sin ninguna entrada neta de trabajo o calor.

²⁰El propio Kelvin tuvo oportunidad de corroborar experimentalmente el *Principio de Carnot*, en Francia, como investigador invitado. Al respecto ver, por ejemplo, *Energy and Empire*, de Crosbie, M. Norton Wise. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

²¹**Principio de Carnot (o Teorema de Carnot, en ciertas obras):** No puede existir una máquina térmica cíclica que funcionando entre dos focos de calor dados tenga mayor rendimiento que una de Carnot que funcione entre esos mismos focos. El rendimiento de una máquina térmica es la cantidad de trabajo que produce por unidad de calor recibido.

²²*PC*: abreviatura de "Principio de Carnot"

²³**Enunciado de Kelvin:** No es posible proceso cíclico alguno cuyo único resultado sea (para una máquina térmica dada) la absorción de calor de una fuente y su conversión completa en trabajo. Del *Enunciado de Kelvin* se deduce la imposibilidad del *móvil de Planck*, que es la versión del móvil perpetuo de 2ª especie restringido al contexto de las máquinas térmicas regidas por el *Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo*.

Se ha de considerar, de todas maneras, que la versión original del *Enunciado de Kelvin* es la siguiente extraída de su artículo On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observation on steam:

"Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener efectos mecánicos de una porción de materia, enfriándola por debajo de la temperatura del más frío de los objetos que la rodean".

y temperatura absoluta (T), y la 3ª es la serie de síntesis clausianas en la que aparece por 1ª vez el concepto de entropía (S).

Grosso modo, la propia trayectoria de Clausius se desarrolló en 2 etapas (abarcadas por las 3 fases propiamente incluidas en el nudo referido). En la 1ª pueden distinguirse dos fases abarcadas por las dos primeras del nudo; la 2ª se caracteriza por la introducción de la entropía S , y constituye ella misma la 3ª fase del nudo. Lo antedicho queda compendiado en la tabla 1, de dos entradas, que figura en esta página.

1.1.1 ► 1ª etapa clausiana ◀

Como está indicado, esta etapa está implicada en el desarrollo de dos síntesis clausianas consecutivas entre la teoría de Carnot y la de Joule (teorías que son incompatibles de entrada), que Clausius efectuó intercambiando ideas con Kelvin y Rankine, en el contexto de los procesos en máquinas térmicas. Durante su 1ª etapa Clausius fue plenamente consciente, al igual que Kelvin, de que existe una incompatibilidad²⁴ entre la teoría de Carnot y la equivalencia entre Q y W en el contexto del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie tal y como lo concebía Carnot y los científicos de su época. Así, en la 1ª fase de la 1ª etapa clausiana los principios incorporados para su síntesis versan sobre las relaciones entre Q y W : unos heredados de Joule en el contexto del denominado *Principio de Interconversión y Equivalencia entre Q y W (PQW)*, y, los otros, relacionados con la parte de la teoría de Carnot compatible con PQW en el contexto del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie (o sea, diferentes versiones de PX). Lo que al respecto hizo Clausius fue

a) Conjuntar PQW y la versión carnotiana del Principio del Móvil Perpetuo de 1ª Especie²⁵.

b) Implementar (en su 1ª etapa) varias versiones de PX (que en 1ª instancia denominó *Principio de Carnot* pero generalizando más que el propio Carnot), siendo el denominado *Enunciado de Clausius*²⁶ el que más aplicado sería con posterioridad a Clausius.

Fases del nudo	Etapas clausianas	
	1ª etapa clausiana	2ª etapa clausiana
1ª fase	1ª fase de la 1ª etapa clausiana (una de las tres síntesis paralelas de la 1ª fase del nudo).	
2ª fase	2ª fase de la 1ª etapa clausiana, relativa a la 2ª fase del nudo.	
3ª fase		2ª etapa clausiana

TABLA I

²⁴Dicha incompatibilidad, de la que Kelvin ya tenía constancia desde 1847, está argumentada con detalle por Clausius en una publicación suya de 1850: *Über die bewegende Kraft der Wärme (Sobre la fuerza motriz del calor y las Leyes del calor que pueden ser deducidas)*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

²⁵Clausius introdujo un principio denominado de *equivalencia* que de he no es estrictamente PQW , aunque ciertamente abarque estrictamente PQW . El principio de equivalencia de Clausius puede verse enunciado y analizado en, por ejemplo, *The Crystallization of Clausius's Phenomenological Thermodynamics* (de Moulines). En realidad, el principio de equivalencia de Clausius es la conjunción de PQW y la versión de Carnot del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie.

²⁶*Enunciado de Clausius*: No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transmisión de calor de un cuerpo frío a otro caliente.

La 2ª fase de la 1ª etapa clausiana (otra síntesis) está caracterizada por la incorporación de dos nuevas concepciones (heredadas de Kelvin): la energía termodinámica (E) y la temperatura absoluta (T), pero no de la entropía S .

En perspectiva metateórica, la metrización clausiana que desemboca en la magnitud E se basa en PQW como ley subyacente principal. Por otra parte, tomando como leyes subyacentes PQW , la versión de Carnot del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie y PC (o bien un principio alternativo a PC del que pueda deducirse PC), o si se prefiere, PQW , una versión de la 1ª Ley de la Termodinámica²⁷ y PC (entre otras alternativas de leyes subyacentes), puede desembocarse en T a partir de $\{W, Q, t\}$. Pero en lo que respecta a la 2ª fase de la 1ª etapa clausiana, la presencia de E y T es todavía secundaria en el sentido de todavía no aparecen como fundamentales en la termodinámica de Clausius; de esta etapa tampoco puede obviarse que Q y W están relacionados, a su vez, con características relativamente más observacionales, entre las que están, aparte de la temperatura empírica t , la masa m y la presión p .

1.1.2. ► 2ª etapa clausiana ◀

■ Esta etapa puede vislumbrarse como la de referencia de lo que vendría después en la red, pues de ella parten todas las líneas termodinámicas de la 3ª etapa de la red, y en esta etapa se constituye históricamente el concepto de entropía termodinámica (S) como uno de los conceptos termodinámicos fundamentales. En la 2ª etapa clausiana pueden distinguirse dos fases: la 1ª consiste en la 1ª construcción de S (a partir de $\{Q, W, T\}$) en paralelo con una construcción de E (fundamentada también sobre el conjunto $\{Q, W, T\}$), y la 2ª fase es un encaminamiento hacia una concepción de E y S como las magnitudes fundamentales de la termodinámica (**en el sentido de que la teoría no se vertebra ahora en torno a Q y W , sino en torno a E, S y teoremas basados en E y S**). En esta 2ª fase comienza una cierta desvinculación de E y S con respecto a las construcciones conceptuales con las que fueron inicialmente generadas; de esta fase de la 2ª etapa clausiana surgirían, en tres direcciones lógico-científico-históricas distintas, la termodinámica gibbsiana, la termodinámica de Carathéodory y la termodinámica neoclausiana.

■ **Lo que transcurrió entre la 1ª fase de la 1ª etapa clausiana y el final de la 2ª fase de la 2ª etapa clausiana es un cambio de una termodinámica basada en una serie relativamente observacional de conceptos ($\{W, Q, t\}$) a una termodinámica fundamentada en una serie relativamente abstracta de conceptos ($\{E, S, T\}$).** Este hecho es una de las claves fundamentales en la consecución de los objetivos asociados a este proyecto.

1.2. El elemento nuclear de la red de termodinámicas

Dada la idea metodológica principal aplicada para desarrollar este proyecto (ver 2ª parte), se ha buscado un elemento central (o nuclear) para la red de termodinámicas, respecto al cual los demás resulten de aplicar sobre éste una serie de operaciones lógico-epistemológicas. En principio, el elemento de referencia para comparar dos elementos cualesquiera de la red ha de ser precisamente el elemento establecido como nuclear; ahora

²⁷Una versión de la 1ª Ley de la Termodinámica según Kelvin (1853) en la que no está implicada la concepción de energía E es la siguiente:

“Cuando cantidades iguales de efecto mecánico se obtienen por cualquier medio de una fuente puramente térmica, o se pierden en efectos puramente térmicos, se eliminan o [respectivamente] generan cantidades iguales de calor”.

bien, de entrada cualquier elemento de la red puede ser el nuclear. De todas maneras, aunque desde un punto de vista meramente lógico-epistemológico cualquiera puede ser lícito como elemento nuclear de la red, el más natural al respecto ha de ser, precisamente, el principalmente implicado en la estructura del propio desarrollo diacrónico de la red. Si se estudia cómo se generó la misma en su conjunto, se concluye que la 1ª fase de la 2ª etapa de Clausius es el elemento sin el cual no es posible entender cómo se generó diacrónicamente el contenido físico de la termodinámica clásica en su conjunto; por tanto, ha de ser el elemento de referencia comparativa, considerando además que históricamente los termodinámicos fundamentales siempre han visto a Clausius como una referencia fundamental, incluso más que al propio padre de la Termodinámica (Carnot).

Un fuerte pilar de esta conclusión es el hecho de que sobre la 1ª fase de la 2ª etapa de Clausius puede construirse el entramado de conceptos termodinámicos, incluyendo el de entropía S termodinámica (ver capítulos 3, 5, 6 y 7 de la 1ª parte), que luego será punto de partida de todos los conceptos termodinámicos de las posteriores termodinámicas.

Dado lo anterior, a la 1ª fase de la 2ª etapa de Clausius se le denomina aquí *termodinámica clausiana crucial*.

1.2.1. ► Estructura del conjunto de conceptos del elemento nuclear de red ◀

La estructura del conjunto de conceptos termodinámicos de Clausius tiene como elemento fundamental el concepto de estado de un sistema (o estado sistémico). Por tanto, es fundamental detallar qué se ha de entender en Clausius por estado sistémico.

Si se acude a los textos originales de Clausius, y se establece una síntesis consistente de sus ideas, se llega a la conclusión de que Clausius tenía una idea muy general de estado sistémico, que no queda restringida a un área concreta de fenómenos físicos, de tal manera que se requieren concepciones epistémicas para precisarla explícitamente. Una de las implicaciones de este hecho es que la concepción clausiana de estado sistémico es aplicable más allá de la órbita de fenómenos que el propio Clausius analizó, de manera que la concepción clausiana de estado sistémico es aplicable también en el ámbito de la teoría de la relatividad de Einstein.

En líneas generales, puede decirse que la concepción de estado sistémico en Clausius es la misma que la de estado observacional, pero orientada al contexto de las transformaciones calor-trabajo.

Si se toma la termodinámica clausiana crucial como elemento nuclear de la red de termodinámicas, el resto de los elementos de la red ha de poderse establecer a partir de ésta aplicando concepciones lógico-epistemológicas como las expuestas en el capítulo 1 de la parte 2. Así, dado que la termodinámica clausiana crucial ha sido seleccionada como el elemento nuclear de la red, si se determina la estructura del conjunto de conceptos termodinámicos de ésta, se determina el conjunto nuclear de todos los conceptos implicados en la red de termodinámicas. Se ha llegado a la conclusión siguiente: el conjunto de los conceptos métricos implicados en la 2ª etapa de Clausius se ‘asienta’ en 5 relaciones empíricas de equivalencia y 5 relaciones empíricas de orden. Cada una de estas relaciones se sustenta en un determinado conjunto de leyes corroboradas empíricamente.

Clausius empezó su andadura comprometido con el objetivo inicial del fundador de la Termodinámica (Carnot). Por tanto, el propio Clausius empezó su andadura abordando las relaciones entre calor Q y trabajo W . Y para acabar de profundizar en ello es necesario profundizar por separado en las propias concepciones de Q y W .

En la época de Clausius existían unas concepciones de Q y W previas a la aparición de la Termodinámica, por lo que cualquier análisis relativo a estas concepciones afectará directamente al vislumbramiento del edificio conceptual de la propia Termodinámica.

El conjunto de magnitudes $\{Q, W\}$ clausiano está fundamentado, a su vez, en dos relaciones empíricas de equivalencia y dos relaciones empíricas de orden. La relación de

equivalencia que subyace en Q es estructuralmente parecida, al menos en lo relativo a la etapa crucial clausiana, a la que subyace en W . Se ha de añadir que para introducir la magnitud clausiana de calor Q es necesario primero introducir el concepto métrico de temperatura empírica t , el cual, a su vez, está fundamentado empíricamente en el *Principio 0*²⁸ (que es el fundamento empírico de la relación de equivalencia subyacente en t).

De todas maneras, para entender lo que sigue más adelante sobre la termodinámica clausiana se ha de tener presente que Clausius tenía una concepción de calor desde el punto de vista microscópico, pero sobre todo se ha de tener presente que Clausius consideraba el concepto de calor como el complementario del de trabajo en el sentido de que él entendía que si un proceso no es de trabajo, entonces es de calor.

Dados los conceptos métricos de Q y W , Clausius implementó en su termodinámica el *Principio de Interconversión y Equivalencia de Calor y Trabajo (PQW)*. *PQW* es el fundamento empírico de la relación de equivalencia subyacente en el concepto métrico de E , y unos de los experimentos fundamentales claves en la introducción de dicho principio fue el famoso experimento de Joule realizado con un molinete diseñado para calentar agua haciéndolo girar.

Por otra parte, es fundamental para lo que sigue considerar que Clausius heredó de Kelvin el concepto de temperatura absoluta. Kelvin fundamentó el concepto de temperatura absoluta T en base a *PQW*, *PC* y la versión de Carnot del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie, o, si se prefiere, en base a *PC* y la 1ª Ley de la Termodinámica. Ahora bien, es importante destacar que *PC* se puede deducir del enunciado de Kelvin (o el de Clausius, que es equivalente al de Kelvin) junto con el *Principio de Conservación de la Energía* y el hecho de que la máquina de Carnot es reversible (para ver todos esto con detalle es necesario estudiar los capítulos que siguen). La temperatura absoluta T puede introducirse como aquél concepto de temperatura cuya construcción es establecida sólo en base a propiedades extensibles a todo sistema termodinámico en sentido amplio.

Ahora bien, teóricamente es importante señalar que las cantidades Q pueden calcularse, en el contexto clausiano, independientemente del concepto de temperatura absoluta T (o sea, en base a la temperatura empírica t); no obstante, como está expuesto en el capítulo 5, puede ocurrir que dos cuerpos tengan la misma temperatura T pero uno de ellos (o incluso los dos) no tenga una temperatura empírica t definida. Es decir, en el contexto clausiano el concepto de temperatura absoluta T parte, entre otros conceptos, del de temperatura empírica t , pero es más general que el de temperatura empírica t .

La relación de equivalencia entre calor y trabajo también es pilar de otra de las concepciones clausianas fundamentales: la transformación clausiana de calor en trabajo, o de trabajo en calor (ver capítulos 4, 6 y 7), correspondiente a las transformaciones inherentes de las máquinas térmicas, las cuales son el objeto de atención principal en los inicios fundacionales de la Termodinámica. A su vez, las transformaciones calor-trabajo son los elementos del dominio sobre el que se establece empíricamente la relación subyacente en la metrización que deriva en la magnitud clausiana S de entropía termodinámica: la relación de equivalencia entre transformaciones clausianas.

La fundamentación empírica de esta relación de equivalencia entre transformaciones clausianas es tratada en los capítulos 4, 6 y 7. Clausius fundamentó de varias maneras

²⁸En versión introductoria, el *Principio 0* es el siguiente:

Si dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, se encuentran en equilibrio térmico entre sí.

■El Principio 0 se enunció explícitamente después de la aparición del enunciado del 3º Principio de la Termodinámica (1906-1912). De todas maneras, necesariamente tuvo que estar implícito en las termodinámicas del siglo XIX en lo que respecta a la relación de las mismas con la Termología.

sucesivas esta relación empleando varios conjuntos alternativos de leyes, siendo el primero en aparecer el siguiente:

PQW, el denominado *Enunciado de Kelvin*, que en una transformación isotérmica calor-trabajo $W = -Q$, y una ley empírica (la *2ª Relación de Kelvin de la Termoelectricidad*).

Sin embargo, finalmente presentó una fundamentación empírica de dicha relación de equivalencia consistente en un conjunto que resulta de substituir la *2ª Relación de Kelvin* por la *Ecuación de los Gases Ideales*, y la susodicha propiedad de las transformaciones reversibles isotérmicas por la que en un proceso isotérmico que afecta a un gas ideal se cumple $Q = -W$.

Autores posteriores a Clausius establecieron, respecto a la fundamentación empírica de la magnitud S , un conjunto de leyes alternativo al de Clausius. Por ejemplo, en relación a Planck (1858-1947), no puede hablarse de una construcción empírica de S , puesto que introduce S por mera definición implementando una función analítica, dejando toda la carga empírica en el enunciado entrópico de la *2ª Ley de la Termodinámica*; para fundamentar la *2ª Ley de la Termodinámica*, Planck empleó el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie*²⁹ (introducido en 1892 por Ostwald (1853-1932)) y su propia definición de S ³⁰. La restricción del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie* al contexto de máquinas térmicas puede deducirse conjuntando el *Enunciado de Kelvin* (equivalente al de Clausius) con el *PQW*.

Lo expuesto en esta sección (1.2.1.) puede compendiarse con un esquema (ver esquema, en la página siguiente). Las flechas indican sentido de construcción lógico-conceptual en el conjunto de conceptos considerados. Los recuadros de contorno grisáceo se refieren a las relaciones R subyacentes en las magnitudes y los recuadros de contorno morado se refieren a los sustentos empíricos de las relaciones R .

Como ya se ha indicado, del núcleo expuesto de relaciones empíricas puede pasarse a los otros conceptos implicados en la red de termodinámicas desarrollando operaciones lógico-conceptuales. Además, de entrada los diferentes elementos presentes en dicho núcleo pueden combinarse de diferentes maneras para ir ‘produciendo’ nuevas concepciones termodinámicas. Por otra parte, cada una de las concepciones obtenidas con dichos elementos puede ‘extenderse’ de varias maneras. Esto último tiene especial importancia en la extensión de la Termodinámica al ámbito de los procesos irreversibles.

1.2.2. ► La concepción de proceso reversible en Clausius ◀

El concepto de proceso reversible fue introducido explícitamente por el francés F. Reech a través de una publicación aparecida en 1853 (*Théorie générale des effets*

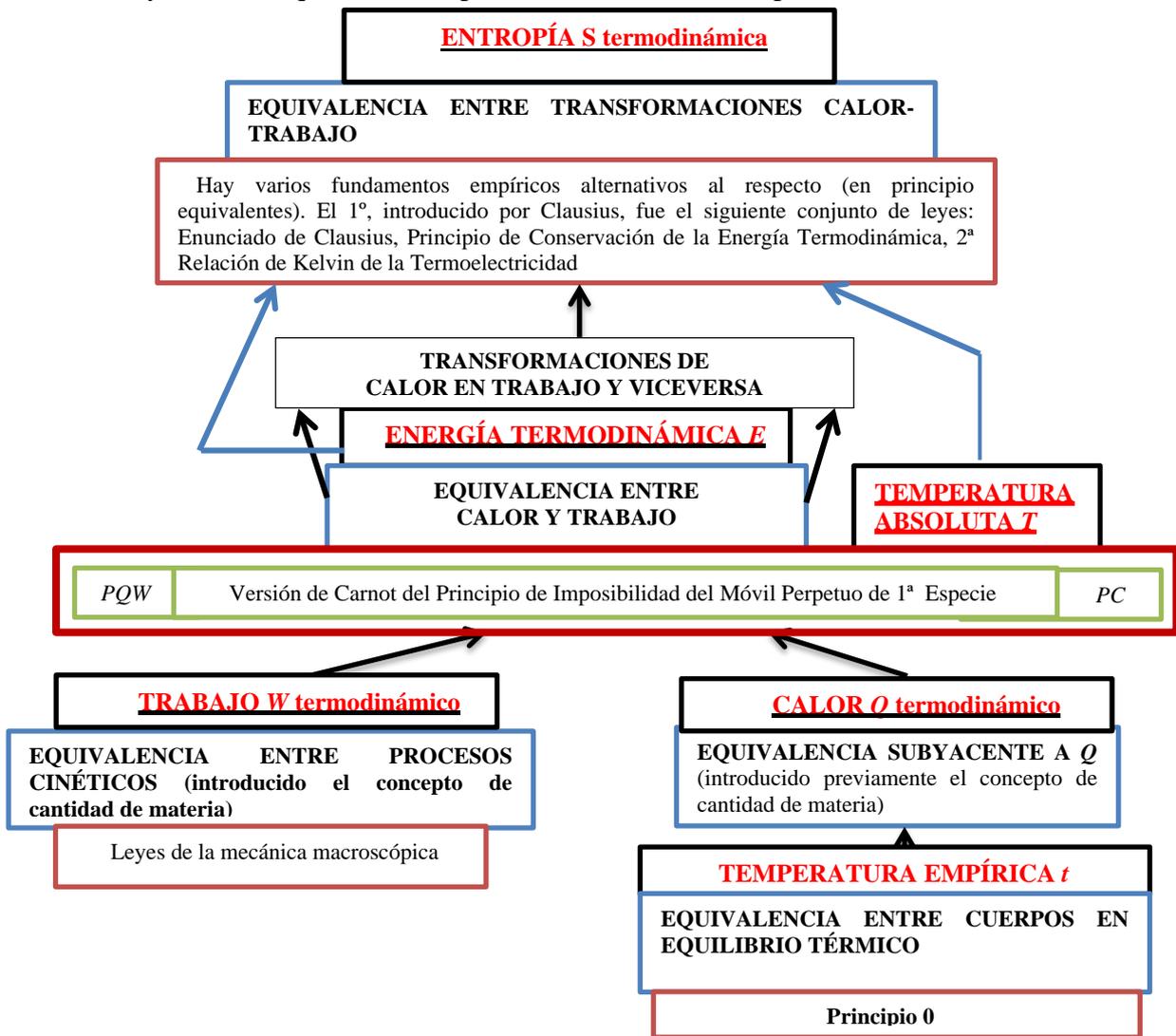
²⁹*Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie*: No puede existir una máquina que funcione cíclicamente y que transforme el total de energía térmica consumida en otro tipo no térmico de energía (mecánica, eléctrica, etc.) sin pérdida alguna en el proceso. En el contexto de las máquinas térmicas este tipo de móvil perpetuo se denomina *móvil de Planck*. Wilhem Ostwald (1853-1932) fue el que introdujo en 1892 el concepto de *Móvil Perpetuo de 2ª Especie*, pero su imposibilidad ya estaba en cierto sentido subyacente en la obra de Carnot, en el contexto de las máquinas térmicas (aunque no explícitamente).

³⁰Sobre la definición entrópica de Max Planck, ver, por ejemplo, *Second law of thermodynamics*, páginas 50-83 de *Introduction to Theoretical Physics, Vol. V: Theory of Heat*, Henry L. Brose, trans., Macmillan and Co. Ltd., London, 1932). Planck consideró el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie* como principio de partida para inferir el enunciado de la *2ª Ley* basado en la magnitud S (o *Principio de la Entropía*), pero sin considerarlo para construir el concepto de S (a diferencia de lo que hizo inicialmente Clausius). Resulta que Planck estableció una definición analítica de entropía sin considerar dicho principio de imposibilidad, y es *a posteriori* que lo combina con dicho principio de imposibilidad para llegar al enunciado del *Principio de Entropía*. Esto implica directamente que el concepto entrópico de Planck es diferente al de Clausius (ver capítulos 6 y 7 d ela 1ª parte lo referente a la construcción clausiana de S); pero no necesariamente que la formulación entrópica de Planck no sea equivalente a la de Clausius. Habría que entretenerse en más detalles para confirmar o no si la formulación de Planck es necesariamente equivalente a la de Clausius.

dynamiques de la chaleur), aunque se ha de advertir que lo introdujo en el contexto de los fluidos. Este concepto ya estaba parcialmente implícito en la obra de Carnot; posteriormente, Clausius recogió la idea de reversibilidad modificándola y generalizándola respecto a la de Reech.

El concepto de proceso reversible tiene en Clausius una importancia fundamental, y dada la importancia de la termodinámica de Clausius en la red de termodinámicas, se trata de un concepto fundamental de la Termodinámica, por lo que es necesario establecer un estudio pormenorizado del mismo, considerando además que tradicionalmente ha estado sujeto a cierta polisemia.

Al menos en lo que respecta a sus obras fundamentales, Clausius no expuso de manera explícita una definición concreta de proceso reversible (o de proceso irreversible), aunque sí expuso ejemplos al respecto acompañados de comentarios generales (un tanto ambiguos). Por otra parte, en rigor resulta que al respecto hay diferencias de matiz entre Carnot y Clausius, que son de importancia teórica no despreciable.



ESQUEMA 2: Estructura conceptual de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana

Antes de propiamente exponer dicha concepción de reversibilidad, se introduce a continuación una serie de precisiones conceptuales en calidad de propedeútica orientada al análisis del concepto de reversibilidad en Clausius.

Sea el conjunto PE de pares de estados (e_{Σ}, e_E) que se presentan en el transcurso de un determinado proceso cualquiera P , donde e_{Σ} es un estado sistémico y e_E el estado del entorno del sistema cuando el sistema Σ está en el estado e_{Si} . Se dirá aquí que P es reversible-Clausius (\bar{P}_{RC}) si para todo par (e_{Σ}, e_E) de PE se cumple que existe un proceso P' tal que comienza en el estado final de P y acaba en el estado (e_{Σ}, e_E) dado; pero esto no equivale a decir que justo después de finalizar P sea posible reproducir exactamente la misma sucesión de pares (e_{Σ}, e_E) producido en el desarrollo de P .

A los procesos P completamente reproducibles en sentido inverso, una vez finalizado P , se les denomina aquí procesos invertibles, pero dado que ser proceso \bar{P}_{RC} no implica necesariamente ser proceso invertible, el conjunto de procesos \bar{P}_{RC} incluye propiamente el de procesos invertibles-Clausius. Los procesos que se desarrollan presentando continuamente estados de equilibrio (introducidos explícitamente por Gibbs con posterioridad a la obra Clausius) sí son procesos reproducibles en sentido inverso, es decir, sí son procesos invertibles. Estos procesos conformados por estados de equilibrio son los denominados procesos *cuasiestáticos*; ahora bien, desde un punto de vista lógico, no es lo mismo proceso invertible que proceso cuasiestático, como tampoco es lo mismo proceso \bar{P}_{RC} que proceso cuasiestático (a pesar de que comúnmente en la literatura estos conceptos aparezcan concomitantemente, induciendo a pensar falazmente que son lógicamente equivalentes).

A pesar de la falta de precisión en la que incurrió al respecto el mismo Clausius, puede dilucidarse que los dos fragmentos de Clausius que siguen están en consonancia con la definición aquí expuesta de proceso \bar{P}_{RC} .

Fragmento 1 de texto acerca de los procesos que no son \bar{P}_{RC} , en la página 274 del capítulo X de la versión belga de 1897 de la 3ª edición de *Die mechanische Wärmetheorie*:

*“...Nous nous sommes déjà occupés dans le premier chapitre d'un cas de cette nature, celui dans lequel la force qu'un corps exerce en changeant d'état, par exemple, la force avec laquelle un gaz se dilate, ne reconte pas la résistance qui lui est égale et, par suite, n'effectue pas tout le travail qu'elle pourrait effectuer par suite de ce changement d'état. A cet ordre de phénomènes appartient encore la production de chaleur due au frottement et à la résistance de l'air, ou celle qui résulte d'un courant galvanique surmontant la résistance opposée par le conducteur. Enfin, il faut encore citer au nombre de ces phénomènes les transmissions directes de chaleur qui s'effectuent, par conductibilité ou par rayonnement, d'un corps chaud à un corps plus froid.”*³¹

Fragmento 2 acerca del concepto de proceso \bar{P}_{RC} (extraído de la traducción americana de *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie (On different forms of the fundamental equations of the mechanical theory of heat and their convenience for application)* a cargo de R. B. Lindsay, de la Universidad de Brown):

“In the mathematical investigation of irreversible processes we must consider two circumstances that give rise to characteristic magnitude determinations. In the first place, the quantities of heat that must be communicated to or taken away from a body in its change of state take place differently for irreversible processes than for reversible ones. In

³¹Traducción al español: “Nos hemos ocupado ya en el primer capítulo de un caso de esta naturaleza, el de la fuerza que un cuerpo ejerce cambiando de estado, por ejemplo, la fuerza con la que un gas se dilata, no queda compensada por la fuerza de resistencia que la igualaría y, por tanto, no efectúa todo el trabajo que podría efectuar en razón de su cambio de estado. A este tipo de fenómenos pertenecen también la producción de calor debido al frotamiento y a la resistencia del aire, o el que resulta de una corriente galvánica sometida a la resistencia opuesta por el conductor. Finalmente, es necesario también agregar al conjunto de estos fenómenos las transmisiones directas de calor que transcurren, ya sea por conductividad ya sea por radiación, de un cuerpo caliente a otro más frío.”

the second place, every irreversible change is connected with an uncompensated change, knowledge of which is of importance for certain considerations."³²

Se resalta la frase subrayada del anterior texto en inglés, que indica que Clausius pensaba en cambios incompensables cuando pensaba en lo que denominaba cambios irreversibles, pero no pensaba precisamente en cambios no invertibles (o sea en cambios que no pueden reproducirse siguiendo en sentido inverso el camino dado de entrada).

Comentarios adicionales sobre los conceptos de proceso \mathcal{P}_{RC} y proceso $\neg\mathcal{P}_{RC}$:

Todo proceso de trabajo macroscópico tal que el cambio de estado del sistema sólo conlleva cambio de valores de parámetros mecánicos se denomina aquí proceso de *trabajo macroscópico puro*. Todo proceso de trabajo macroscópico puro es invertible (dadas la mecánica clásica); así, todo proceso de trabajo macroscópico puro es \mathcal{P}_{RC} .

Relativo a procesos caloríficos en cuanto tales, los hay \mathcal{P}_{RC} y los hay $\neg\mathcal{P}_{RC}$; así, un proceso de transferencia calorífica entre dos cuerpos a la misma temperatura empírica es calorífico \mathcal{P}_{RC} , pero es $\neg\mathcal{P}_{RC}$ un proceso calorífico entre dos cuerpos a diferente temperatura. Por otra parte, los procesos de expansión en el vacío (que ni conllevan transferencia calorífica ni conllevan transferencia de trabajo) no son \mathcal{P}_{RC} , como se argumenta más adelante.

Dado lo comentado en los dos anteriores párrafos, se infiere que si un proceso no es \mathcal{P}_{RC} , éste contiene subprocesos caloríficos o subprocesos de expansión en vacío.

Los procesos caloríficos \mathcal{P}_{RC} son procesos ideales que *de facto* sólo se pueden conseguir de manera aproximada. Así, máquinas térmicas cíclicas que como las de Carnot y Stirling³³, en donde procesos caloríficos y de trabajo están yuxtapuestos, son máquinas ideales que virtualmente reproducen procesos \mathcal{P}_{RC} -se supone que pueden reproducir cualquier par dado (e_{Σ}, e_E) producido previamente durante un ciclo-; no obstante, *de facto* sólo aproximadamente es posible reproducir ciclos \mathcal{P}_{RC} asociados a estas máquinas, puesto que sólo aproximadamente se puede conseguir que las diferentes partes del entorno de una máquina térmica permanezcan térmicamente incólumes, lo cual implica, dada la naturaleza de los procesos caloríficos, que no puede decirse en sentido estricto que es posible retornar a un par dado (e_{Σ}, e_E) después de que haya acontecido el mismo.

En la 2ª mitad del siglo XIX quedó claro que es posible transformar en proceso calorífico equivalente todo proceso de trabajo puro, y viceversa. En consecuencia, dado además que todo proceso de trabajo puro es \mathcal{P}_{RC} , todo proceso en el que se transforma completamente en trabajo puro el calor transferido será en principio proceso \mathcal{P}_{RC} ; sin embargo, aunque no sea lógicamente necesario, no existen procesos \mathcal{P}_{RC} en los que no todo el calor transferido neto se transforme en trabajo puro. Por ejemplo, está el caso especial de los procesos puramente caloríficos (no acompañados en absoluto de proceso de trabajo) que se producen al poner dos cuerpos de diferente temperatura en contacto: desde un punto de vista macroscópico estos procesos son claramente $\neg\mathcal{P}_{RC}$; sin embargo, no es lógicamente necesario que estos procesos sean $\neg\mathcal{P}_{RC}$; de hecho, puede recurrirse al *Teorema de Recurrencia de Poincaré*³⁴ para afirmar, desde el punto de vista microscópico, que un proceso puramente calorífico es \mathcal{P}_{RC} .

³²Traducción al español: "En la investigación matemática de procesos irreversibles debemos considerar dos circunstancias que dan lugar a caracterizaciones específicas relativas a magnitudes. En primer lugar, las cantidades de calor a ser comunicado a (o traídas de) un cuerpo en su cambio de estado ocurren en procesos irreversibles de manera diferente que en procesos reversibles. **En 2º lugar, cada cambio irreversible está asociado con un cambio no compensado, cuyo conocimiento es de importancia para ciertas consideraciones.**"

³³ La máquina de Stirling es una máquina de ciclo reversible-Clausius que tiene el mismo rendimiento que una máquina de Carnot, pero pudiendo no obstante desarrollar *de facto* más potencia mecánica que la de Carnot. El ciclo de Stirling se obtiene substituyendo las adiabáticas del ciclo de Carnot por isocoras (procesos a presión constante).

³⁴*Teorema de Recurrencia de Poincaré:*

Por otra parte, se ha de advertir que en la literatura científica existe cierta tendencia a plasmar como lógicamente equivalentes (o casi por definición) el concepto de proceso reversible y el de proceso cuasiestático. Presumiblemente, ocurre *de facto* que existe fuerte concomitancia entre la ocurrencia de procesos \bar{P}_{RC} y la de procesos cuasiestáticos.

Las expansiones en el vacío ni son procesos cuasiestáticos ni son procesos \bar{P}_{RC} ; los procesos caloríficos que no son procesos \bar{P}_{RC} tampoco son procesos cuasiestáticos. Así, ser proceso $\neg\bar{P}_{RC}$ implica ser proceso no cuasiestático; pero sería incurrir en la falacia del consecuente afirmar sin más que ser proceso no cuasiestático implica ser proceso $\neg\bar{P}_{RC}$. O sea, es lógicamente posible que un proceso \bar{P}_{RC} no sea cuasiestático, y de hecho resulta que el conjunto de procesos \bar{P}_{RC} contiene como subconjunto propio al de los procesos cuasiestáticos.

Desde el punto de vista lógico está justificado esperar que haya procesos \bar{P}_{RC} no cuasiestáticos; y de hecho, en ciertos ámbitos, se puede hablar de procesos \bar{P}_{RC} no cuasiestáticos. Resulta que en mecánica clásica (incluyendo la mecánica de fluidos) está claro que existen procesos \bar{P}_{RC} no cuasiestáticos. Por ejemplo, el proceso de caída una bola por un plano inclinado es un proceso \bar{P}_{RC} no cuasiestático: es \bar{P}_{RC} porque tanto la bola como el entorno pueden recolocarse como estaban al principio, pero no es cuasiestático porque la fuerza resultante sobre la bola no es nula durante el proceso. Además, ocurre que procesos mecánicos como el de la caída de una bola no son invertibles (en el sentido introducido aquí), ya que habiendo llegado a un estado mecánico determinado (de un proceso) es necesaria una etapa intermedia de frenado antes de conseguirse que la bola se mueva en sentido inverso.

En el ámbito de los procesos termodinámicos estándar no cabe esperar procesos \bar{P}_{RC} no cuasiestáticos, pero no es descartable que existan procesos \bar{P}_{RC} no cuasiestáticos.

Irreversibilidad por gradiente (o diferencia) de presión

Clausius consideró que un factor de irreversibilidad es la existencia de diferencias de presión (o gradientes de presión) en el sistema a considerar. Para estudiar como la existencia de gradientes de presión da lugar a un proceso irreversible-Clausius un caso de referencia clave es el de la expansión adiabática (sin transferencias de calor sistema-entorno) en el vacío de un gas ideal cuya temperatura inicial es uniforme en todo él, pues en este tipo de procesos la irreversibilidad-Clausius no puede producirse por gradientes de temperatura habiendo no obstante cambio de volumen (ahora bien, en el caso de expansión adiabática de gases reales hay incrementos de temperatura, lo cual implica que su irreversibilidad no sólo se debe a la existencia de gradientes de presión).

Antes de seguir se ha de recalcar que por el *Teorema de Recurrencia de Poincaré* cabe esperar que en un tiempo indefinido (del orden de la edad del Universo) el gas ideal retorne espontáneamente a su estado inicial después de una expansión en el vacío. En este sentido, la expansión de un gas en el vacío siempre es un proceso \bar{P}_{RC} en el supuesto de que se cumplan las leyes de la mecánica clásica, aunque se ha de advertir al respecto que en el proceso de retorno del gas a su estado inicial resultará que durante cierto período de tiempo el gas dejará de ser susceptible de ser subsumido con conceptos termodinámicos. Así, el tema del retorno espontáneo de un gas a su estado inicial después de haberse

Si un sistema mecánico evoluciona a energía constante y el movimiento de sus constituyentes está espacialmente acotado, el sistema volverá un número arbitrariamente grande de veces a estados arbitrariamente próximos a estados por los que previamente ya ha pasado.

Dicho teorema fue demostrado por Poincaré en el contexto de la mecánica microscópica clásica, pero en líneas generales puede ser extendido al contexto de la mecánica cuántica.

Para más detalles sobre el Teorema de recurrencia de Poincaré ver, por ejemplo, páginas 36 y 37 de *Physics and Chance* (de Lawrence Sklar), o *Philosophy of Physics*, del mismo autor. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

expandido en el vacío es asunto que se sale de la Termodinámica incluso conceptualmente.

Una expansión en el vacío de un gas ideal (ver figura 1) no es cuasiestática, pues durante la misma el gas no está en equilibrio; ahora bien, aparentemente podría idearse una recolocación del gas ideal para dejar tanto a él como al entorno como estaban, por lo que aparentemente una expansión de gas ideal en el vacío sería \bar{P}_{RC} .

En efecto, aunque se haya de tener en cuenta, al respecto, que adiabáticamente no se puede volver al estado inicial del gas con una simple compresión (pues en tal caso la temperatura del mismo no quedaría igual que la inicial, dado que para ‘reposicionar’ el gas es necesario desarrollar un trabajo sobre el mismo que conlleva una transferencia de energía que aumentaría su temperatura), nada impide que una vez expandido el gas puedan substituirse las paredes adiabáticas (que no dejan ‘pasar’ calor) por paredes diatérmicas (que ‘dejan’ pasar calor) que permitan transferir hacia ‘afuera’ aquella energía que ‘caliente’ el gas apartándolo de su temperatura inicial. Así, puede pensarse en aplicar el siguiente procedimiento en pos de conseguir que tanto gas ideal expandido como entorno queden como estaban al inicio de la expansión (ver figura 1).

Ahora bien, la realidad es que si se intentara reproducir empíricamente este procedimiento, no se conseguiría el objetivo de dejar gas y entorno como estaban antes de la expansión adiabática. En realidad, ocurre lo siguiente:

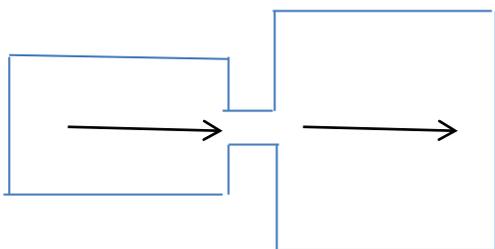


Figura 1. Expansión de gas ideal a través de estrangulamiento, al abrirse una válvula.

Cambiadas las paredes adiabáticas por unas diatérmicas, seguidamente puede realizarse un trabajo de compresión sin cambiar la temperatura del gas, pues las paredes diatérmicas permiten fuga calorífica que impida ‘acumulación de calor’ causante de aumento de temperatura del mismo. Además, las paredes diatérmicas permiten que el entorno recupere la energía perdida al comprimirse el gas, por lo que aparentemente podría volverse tanto al *status* inicial del entorno como al inicial del gas, estando el mismo en la cavidad izquierda (y vacía la derecha).

en contacto con una pared opuesta, que lo frena y comprime. Esto es, al entrar el gas en contacto con la pared opuesta comienza una compresión en la zona de contacto gas-pared. Esta compresión seguidamente se propaga por el resto del gas como se propaga una onda longitudinal³⁵. Así, a lo largo del gas acaba produciéndose una distribución no uniforme

³⁵ Para gases ideales pueden introducirse con pleno sentido físico los fenómenos de propagación ondulatoria. Al igual que cualquier fluido, las vibraciones ondulatorias de los gases ideales sólo pueden ser longitudinales (ondas de sonido, a fin de cuentas). En un gas la velocidad del sonido responde a la fórmula $u = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$, siendo K el denominado módulo de compresibilidad del gas (el grado de compresibilidad del mismo) y ρ su densidad.

Como al pasar las ondas por un punto P del gas las compresiones y enrarecimientos a que queda sometido dicho punto se suceden con gran rapidez (generalmente, se realizan unos centenares de fluctuaciones por segundo), no hay tiempo suficiente para que exista un intercambio calorífico con los puntos inmediatos a P , de modo que las compresiones y los enrarecimientos pueden considerarse como adiabáticos. De la definición de K ($K = -V \cdot \frac{dp}{dV}$), y de la igualdad para procesos adiabáticos en gases ideales ($p \cdot V^\gamma = \text{constante}$, donde $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}$, siendo C_p la capacidad calorífica a presión constante y C_v la capacidad

de presiones que no puede uniformizarse si no es mediante un proceso irreversible de transferencia de energía hacia el entorno, lo cual implica que el proceso de expansión de un gas en el vacío es un proceso $\neg \bar{P}_{RC}$.

Esta distribución no uniforme de presiones se acaba produciendo tras haber en la expansión de las moléculas del gas un aumento significativo de sus componentes de velocidad en una determinada dirección (la de la expansión). En efecto, al final de la expansión las moléculas del gas chocan principalmente en dicha dirección con la pared ‘tope’ de la cavidad, para a continuación moverse en sentido contrario al de la expansión previa. Esto da lugar a un gradiente de presión en la zona contigua al choque. Este gradiente de presión a continuación se propaga por el resto de la cavidad hasta llegar al extremo opuesto. Cuando el gradiente de presión llega al extremo opuesto, por ‘reflexión’ se propaga en sentido opuesto, y así una y otra vez, desarrollándose un proceso con ciertas afinidades con el de la propagación de vibraciones de onda longitudinal de sonido en el interior de la cavidad de un instrumento musical.

Una vez producidas dichas ondas longitudinales, no habría forma factible de que se ‘amortiguaran’ macroscópicamente sin disipación energética irreversible-Clausius en el gas. En efecto, la propia forma del contenedor de gas que da lugar a la expansión del mismo en el vacío no puede de por sí amortiguar la onda que se produce (sería necesaria una infinidad continua de contraperturbaciones para amortiguar mecánicamente la onda que se produce, lo cual no es posible con un contenedor que conlleve expansión). Así, sólo por la aparición de choques inelásticos entre las moléculas de gas o entre éstas y las paredes podría amortiguarse la onda de gas ideal. Pero la aparición de choques inelásticos da lugar a la necesidad de eliminar el consiguiente aumento de temperatura mediante alguna transferencia calorífica al exterior por gradiente térmico, lo cual implica entonces la aparición de un proceso $\neg \bar{P}_{RC}$. En definitiva, que no es posible volver al par inicial (e_S, e_E) . De aquí que se concluya finalmente que un proceso de expansión adiabática sea efectivamente un proceso $\neg \bar{P}_{RC}$.

Ahora bien, puede producirse un proceso de expansión de gases muy aproximadamente reversible-Clausius si el proceso se aproxima de manera indefinida a un proceso cuasiestático, a base de ir desplazando un émbolo con una serie cuasiinfinita de pausas intercaladas, pues de esta manera pueden evitarse, al menos de manera aproximadamente indefinida, dichos gradientes de presión.

Comentarios adicionales

Los anteriores comentarios relativos a los procesos \bar{P}_{RC} y $\neg \bar{P}_{RC}$ son fundamentales en relación a la construcción entrópica de Clausius, puesto que Clausius estableció su construcción entrópica basándose en esta partición relativa al conjunto de los procesos termodinámicos.

1.2.3. ► Las concepciones de calor y trabajo en Clausius ◀

En sus exposiciones estrictamente teóricas, Clausius introdujo la magnitud de calor y la de trabajo tratadas como primitivas, pero esto no implica que no sea posible averiguar sus respectivas concepciones al respecto o que no haya que considerarlas.

En buena parte de sus cálculos efectuados (presentes en sus artículos) está implicada la concepción calorimétrica de calor (calor como magnitud asociada a procesos que pueden conllevar variación de temperatura empírica), pero también puede vislumbrarse de sus artículos que consideraba el calor como forma de proceso inherentemente alternativo y

calorífica a volumen constante), se deduce $u = \sqrt{\frac{p}{\rho} \cdot \frac{c_p}{c_v}}$. Este resultado, que en rigor es para gases ideales, fue deducido por primera vez por Laplace (1749-1827) y confirmado experimentalmente por Dulong en 1829 (al respecto ver, por ejemplo, *La science contemporaine, I: Le XIX siècle*, de René Taton como director científico (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

complementario al de trabajo termodinámico. Esto último no sólo quedó reflejado en su teoría microscópica de la materia, pues también quedó reflejado en la forma en cómo introduce el calor y el trabajo a lo largo del desarrollo teórico de su termodinámica, pues en ella calor y trabajo aparecen como las dos únicas magnitudes posibles relacionadas como equivalentes en lo relativo a los procesos termodinámicos.

Esto es, en Clausius están presentes tres concepciones de magnitud de calor. Como complemento a la magnitud de calor en base al concepto de temperatura empírica, Clausius explicitó una concepción dual microscópica/macrocópica de calor como trabajo mecánico microscópico que macroscópicamente se manifiesta como aquél proceso macroscópico complementario al de trabajo.

Por otra parte, en lo que respecta a su concepción de la magnitud de trabajo, se puede tener un conocimiento de la misma a través de las fórmulas que baraja en sus cálculos y deducciones varias. En su artículo *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*³⁶ puede vislumbrarse claramente que Clausius barajaba una concepción newtoniana de trabajo (la acorde con la fórmula estándar Trabajo = Fuerza x Distancia); sin embargo, del mismo artículo también queda claro que implícitamente Clausius recogió de Joule, al recoger explícitamente *PQW* de él, una concepción prenewtoniana de trabajo físico. Joule había confirmado de forma experimental *PQW* en base a una idea prenewtoniana de trabajo. Por tanto, acabar de entender exhaustivamente lo que Clausius entendía por trabajo físico requiere también ahondar en la concepción prenewtoniana de trabajo físico.

Como es sabido, la concepción física de trabajo es ancestral, y seguramente tiene su origen en la época de la construcción de las primeras pirámides de Egipto, edificaciones de gran altura incluso para los estándares actuales.

Por sus orígenes, se colige que el concepto físico prenewtoniano de trabajo deriva de una magnitud fundamental denominada aquí *prototrabajo*. Toda magnitud fundamental se construye en base a una relación de equivalencia y otra de orden (ver sección *Metrización fundamental*). Así, en la introducción del *prototrabajo* ha de estar implicada una relación de equivalencia *R*. Se detalla a continuación en qué consiste *R*.

Se consideraba que hay proceso de trabajo si hay conllevada elevación de material. Para introducir *R* en concordancia con el desarrollo histórico del *prototrabajo*, 1ero se establece la unidad *u* de elevación de material: *u* consiste en la elevación de la unidad de masa (el kilogramo, por atenerse a la unidad de masa del SI) a una altura unidad (el metro). No importa la altura a la que *u* se inicie: elevar 1 m una cantidad de 1 kg es lo mismo tanto si se comienza a ras de suelo como si se comienza a 1000 m de altura (se supone un campo gravitatorio uniforme). Concatenando y/o subdividiendo procesos *u* puede obtenerse cualquier otro proceso de elevación. Por ejemplo, elevando a 2 m una masa de 3 kg se obtiene el mismo resultado que si se eleva a 1 m 3 kg y posteriormente se eleva otro metro los mismos 3 kg; o también, elevando a 3 m 2 kg se consigue el mismo resultado que si primera se eleva a 3 m 1 kg y luego a 3 m otra cantidad de 1 kg. Como al respecto es lo mismo elevar a 3 m 1 kg que elevar 3 kg a 1m (en los dos casos hay la misma cantidad de unidades *u*), puede decirse que es equivalente elevar a 2 metros una masa de 3 kg que elevar a 3 m una masa de 2 kg. En general, si se eleva una cantidad de material *m* a una altura *h*, se efectúa un proceso de elevación de (*m x h*) unidades *u*. Así, dos procesos de elevación serán *R*-equivalentes si son iguales los respectivos productos *m x h*.

Introducción prenewtoniana de la magnitud física de trabajo

En este análisis se denomina *R*₂ a la relación de equivalencia directamente implicada en la construcción de la magnitud física prenewtoniana de trabajo, que al igual que el

³⁶Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

prototrabajo también es una magnitud fundamental. En esta memoria se ha introducido R_2 con generalidad suficiente como para abarcar los contextos newtoniano y relativista. La relación R_2 se basa, a su vez, en la ya introducida relación R de equivalencia (ya se ha presentado R como la relación de equivalencia correspondiente a la concepción históricamente originaria de proceso de trabajo).

Según lo expuesto sobre R , dos procesos de elevación serán R -equivalentes si son iguales sus respectivos productos $m \times h$. Para definir la relación de equivalencia R_2 se define primero el dominio de R_2 ; esto requiere incorporar un concepto auxiliar relativamente general introducido aquí: *producción de proceso cinético*. Con tal que la definición de R_2 esté estipulada sin posibles ambigüedades en el marco de los objetivos teóricos con los que se introduce R_2 , se estipula lo siguiente: a) toda *producción de proceso cinético* P del dominio de R_2 sólo puede afectar exclusivamente a cantidades bien definidas m de material (y no al entorno de m), que después de P puedan acabar siendo elevadas, b) m no influye en el entorno no asociado a P (esta estipulación requiere que la cantidad m sea ‘despreciable’ respecto a la cantidad de material del resto del Universo), c) P no puede estar afectado por el dispositivo de elevación. Estas estipulaciones pueden establecerse con sentido empírico, en principio, en el marco de la mecánica clásica (la subyacente en la termodinámica clausiana), consonante con la idea de que la Mecánica es la parte de la física tal que aplicándola cualquier fenómeno físico es explicable.

Propiamente, una *producción de proceso cinético* es un movimiento restringido al de una cierta cantidad de materia m que parte del reposo (movimiento acelerado) que pueda ir seguido de elevación de material. Por ejemplo, un movimiento rectilíneo uniformemente acelerado (*MRUA*) que parta del reposo constituye una *producción de proceso cinético* P , pues además nada impide que pueda seguirle elevación de material.

Dos procesos P_1 y P_2 de *producción de proceso cinético* serán R_2 -equivalentes si considerados por separado van seguidos de elevaciones R -equivalentes de material, dado un mismo dispositivo de elevación D tal que el proceso de elevación por D sea reversible-Clausius.

■Nota sobre la relación R para el dominio de procesos cinéticos:

Que el proceso de elevación por un dispositivo D sea reversible-Clausius es un elemento esencial en la concepción de proceso de trabajo como proceso que sólo conlleva desplazamiento. Se ha de tener en cuenta que los procesos que sólo dan lugar a desplazamientos son procesos exclusivamente mecánicos. En el sentido de Wittgenstein, lo mecánico concierne a las explicaciones más fundamentales posibles, y un proceso irreversible-Clausius es de por sí un proceso no fundamental. Así, es natural que los procesos mecánicos sean reversible-Clausius, tanto en el ámbito newtoniano como en el relativista.

Dispositivo primario adecuado para averiguar si dos procesos P son R_2 -equivalentes es el siguiente (dispositivo D):

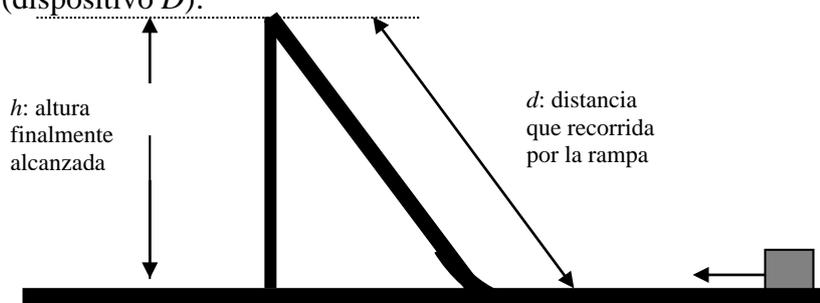


Figura 2. Dispositivo D primario consistente en simple rampa perfectamente flexible de material no conductor y no magnético, para averiguar si dos procesos P_1 y P_2 son o no R_2 -equivalentes. El bloque que figura es un cuerpo que antes de llegar a la rampa es el móvil de una *producción de proceso cinético* P ; justo después de finalizar P , el móvil queda incorporado a la rampa de elevación.

El dispositivo D es una simple rampa perfectamente flexible³⁷ fijada al suelo que no puede afectar P ; ahora bien, D eleva una cantidad cualquiera m dada de material una vez que m ha dejado de estar sometida al desarrollo de un proceso P . Cuando el bloque se para en la rampa, ésta recuperará su tamaño y forma iniciales.

Lo que se concluya por las características físicas del dispositivo D descrito carecería de interés teórico si no fuera porque si dos procesos P_1 y P_2 cualesquiera son R_2 -equivalentes en relación a D , han de serlo en relación a otro dispositivo D' de elevación que también recupere su tamaño y formas iniciales. Para inferir esta aseveración se ha tenido en cuenta que todos los procesos mecánicos son \bar{P}_{RC} en cuanto que mecánicos (como es sabido, en mecánica clásica todos los procesos mecánicos son invertibles en cuanto que mecánicos). La argumentación desarrollada al respecto está expuesta en detalle en el capítulo 1 de la parte 3 (ver sección 1.2.2.1.1.1. de la parte 3). No obstante, con tal de vislumbrar *grosso modo* una justificación por adelantado de dicha aseveración considérese el siguiente razonamiento por reducción al absurdo, restringido a cierto dominio de casos sin que por ello se llegue a una conclusión que no pueda considerarse general al respecto.

Sea que ambos procesos ‘actúan’ sobre una misma cantidad m de material. Supóngase que dado D resulte que la altura h alcanzada por m es la misma para ambos procesos (lo cual implica suponer que P_1 y P_2 son R_2 -equivalentes respecto a D). Sea h'_1 la altura alcanzada por P_1 mediante el dispositivo D' y h'_2 la altura alcanzada por P_2 mediante el dispositivo D' . Supóngase que $h = h'_1$ y $h'_1 < h'_2$ (lo cual implica suponer que $h'_1 \neq h'_2$, que a su vez implica que P_1 y P_2 no son R_2 -equivalentes respecto a D').

Si se desarrolla P_1 para que m desemboque en D , m alcanzará una altura h . Seguidamente, por la reversibilidad de todo proceso mecánico, m puede pasar el estado inicial del proceso P_2 (que es el mismo que el de P_1), dado que por el proceso P_2 m desemboca por D a la misma altura h . Pasado m al estado inicial de P_2 , se cambia D por D' . Entonces, si a continuación m es objeto del desarrollo de P_2 , m alcanzará seguidamente la altura h'_2 . Una vez alcanzada la altura h'_2 , m puede caer en caída libre hasta alcanzar la altura h encontrándose con D , pero ahora con una energía cinética añadida que no tenía cuando había alcanzado la altura h justo después de finalizar el proceso P_1 . Seguidamente, m puede transferir esta energía cinética al entorno y subsiguientemente llegar al estado inicial del proceso P_1 . El resultado final de esta cadena de procesos, dadas las condiciones establecidas para ellos y para D y D' , es que m , D , D' están igual que al principio, pero no el resto del Universo a pesar de que nada de dicha cadena de procesos haya afectado al resto del Universo (se ha estipulado que P_1 y P_2 sólo afectan exclusivamente a m , y que m no afecta a D , D' o su entorno). Por tanto, el resultado final es que suponiendo que sólo se desarrolla dicha cadena de procesos se ha originado sobre el Universo un efecto cuya causa eficiente no se puede identificar con nada del propio desarrollo de dicha cadena de procesos. Esto implica, a su vez, habiendo considerando la naturaleza de los procesos mecánicos en general, que con las estipulaciones establecidas se ha establecido un ciclo que podría utilizarse para implementar un dispositivo que sea *Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, ya que sin causa

³⁷ De entrada, la rampa debería ser rígida; sin embargo, dado que la definición de R_2 ha de ser válida tanto para el contexto clásico como el relativista, y dado que en el contexto relativista no pueden existir objetos físicos rígidos, se asigna a la rampa la propiedad de ser perfectamente flexible. En efecto, en el contexto relativista pueden existir objetos físicos perfectamente flexibles que recuperan tamaño y forma después de dejar de actuar una fuerza deformadora.

identificable en el resto del Universo o en el dispositivo se podría entonces alterar netamente, de manera sí identificable, el estado del resto del Universo.

Así, por reducción al absurdo se argumenta que si dos procesos P_1 y P_2 cualesquiera están R_2 -relacionados respecto a un dispositivo D , lo estarán respecto a cualquier otro diferente compatible con las susodichas estipulaciones.

1.3. Lo subsiguiente al elemento nuclear de la red de termodinámicas

Lo denominado aquí termodinámica neoclausiana constituye una línea que se atiene a lo más explícito de la la termodinámica clausiana. Así, en líneas generales esta línea no se ha caracterizado en esencia por contribuir a la profundización del contenido físico de los conceptos clausianos, sino más bien por lo contrario, o sea, por atenerse a lo explícito de las fórmulas clausianas tal y como fueron escritas en las últimas publicaciones de Clausius. Concretamente, en la termodinámica neoclausiana ciertas fórmulas que habían sido introducidas por Clausius como meras fórmulas para calcular valores de E y S se convierten en definitorias de E y S (como así queda patente en la termodinámica neoclausiana de Planck) quedándose entonces éstos sin su contenido físico primigenio. Esto conlleva que el papel teórico de Q y W se restrinja en esta línea al plano de las interpretaciones a posteriori de las leyes termodinámicas.

Por otra parte Gibbs (1839-1903), uno de los termodinámicos clavez posteriores a Clausius, no presentó explícitamente génesis de S y E alternativa a la clausiana. Esto queda denotado por el hecho de que tanto E como S aparezcan formalmente en Gibbs como conceptos primitivos sin más; sin embargo, sí que existe en Gibbs una construcción implícita alternativa de E y S a las concepciones clausianas de E y S .

A destacar que la termodinámica de Gibbs ha sido objeto de axiomatización y extensión crecientes, lo que ha llevado a la constitución de la línea neogibbsiana de termodinámicas, que incluye refinadas axiomatizaciones como la de Moulines (1975).

Ciertos autores han conjugado concepciones neoclausianas con concepciones neogibbsianas para establecer una axiomatización termodinámica. Es el caso de Garrido (1986), cuya axiomatización es parcialmente incompatible con la de Moulines.

En el caso de Carathéodory (1873-1950), otro autor fundamental de la Termodinámica que siguió a Clausius, sí hay construcción explícita entrópica alternativa a la entrópica clausiana. Resulta que tanto el concepto de E de Carathéodory como su concepto entrópico están planteados con explícito prurito por las cuestiones empírico-operacionales³⁸ (aunque prescindiendo del concepto de máquina térmica), aplicando métodos matemáticos relativamente refinados de la teoría de las ecuaciones diferenciales, por lo que la formulación termodinámica de Carathéodory resulta en principio matemáticamente más refinada³⁹ que la de Clausius, así como lógicamente más consistente (de ahí su atractivo como propuesta axiomática). Así, tanto el explícito prurito de Carathéodory por las cuestiones empírico-operacionales como el hecho de que su 2º axioma termodinámico no implique conceptos teóricos (o relativamente teóricos) han conllevado que Carathéodory haya sido referencia clave en el planteamiento de

³⁸ Sin embargo, Truesdell expone sólidamente en *What Did Gibbs and Carathéodory Leave Us About Thermodynamics?* que los axiomas de Carathéodory no son ostensibles experimentalmente, en contra de lo que explícitamente deseaba Carathéodory. De hecho, puede ocurrir que un axioma no conlleve conceptos teóricos y sin embargo su corroboración experimental no sea factible.

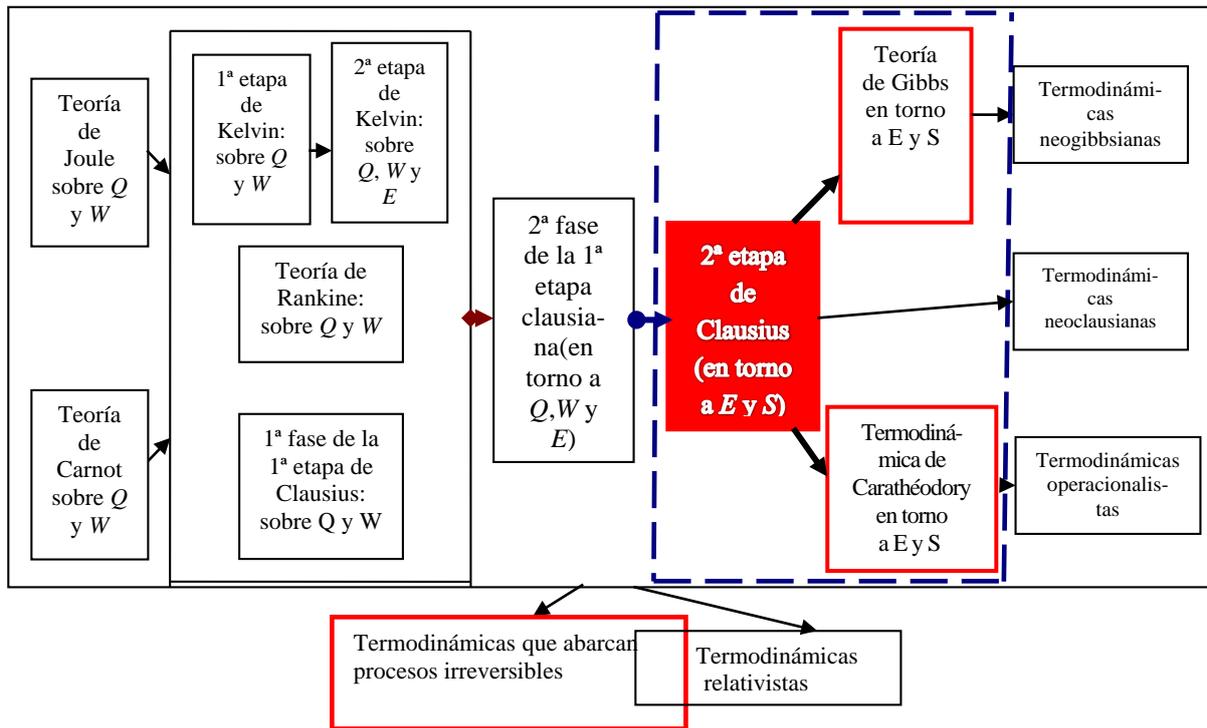
³⁹ No se ha de olvidar no obstante que en *What Did Gibbs and Carathéodory Leave Us About Thermodynamics?* también Truesdell señala (en consonancia con otros autores que él indica explícitamente) los defectos matemáticos de la termodinámica de Carathéodory.

termodinámicas de carácter lógico-operacionalista⁴⁰ –ver los casos de las termodinámicas de Giles y Buchdahl (surgidas en las décadas de 1951 y 1961)-.

. Con el tiempo, el campo abarcado con las concepciones termodinámicas ha ido extendiéndose de manera creciente en el ámbitos de los fenómenos macroscópicos: se ha intentado compaginar las ideas subyacentes de la Termodinámica con la Teoría de la Relatividad (ver Termodinámica relativista), la Termodinámica se ha insertado en la Cosmología (ver, por ejemplo, termodinámica de agujeros negros, relacionada con la termodinámica relativista), la Termodinámica se está extendiendo hasta los límites entre lo macroscópico y lo microscópico (ver, por ejemplo, la termodinámica de los nanosistemas).

A finales del siglo XIX ya se habían realizado los primeros planteamientos para desarrollar una extensión de la termodinámica al ámbito de los procesos irreversibles, o dicho desde un punto de vista propiamente gibbsiano, de fuera del equilibrio; de hecho una de las primeras hipótesis de la termodinámica del no equilibrio, la del *equilibrio local* en procesos irreversibles, fue lanzada hacia las últimas décadas del siglo XIX. Ahora bien, estas extensiones han conllevado la necesidad de replantearse un análisis en profundidad de las propias concepciones termodinámicas. Una opción al respecto ha sido reestudiar en detalle todos los desarrollos teóricos previos a la etapa clausiana, para replantear en profundidad, y de manera crítica, la propia etapa clausiana, la termodinámica de Carathéodory y la termodinámica de Gibbs (ver escuela termodinámica de Truesdell).

■ La red de termodinámicas está compendiada con el esquema 3 (ver esquema siguiente). Cada flecha del esquema 3 indica relación de orden lógico-científico-histórico entre termodinámicas.



ESQUEMA 3

1.3.1. ► La concepción de trabajo en el marco teórico de la Termodinámica ◀

En general, y en consonancia con lo inducido en el análisis metateórico semántico de las teorías termodinámicas expuesto en *Exploraciones metacientíficas (Estructura,*

⁴⁰José Antonio Díez, en base a lo expuesto por Giles en *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, señaló en su tesis doctoral que el mismo Giles intentó ‘reescribir’ toda la termodinámica partiendo de conceptos primitivos puramente cualitativo-operacionales.” (Ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

desarrollo y contenido de la ciencia) (ver páginas 231 y 232 de dicha obra de Moulines), no se ha de olvidar que los sistemas macroscópicos propiamente dichos son operacionalmente analizables (y analizados) con dos tipos de conceptos: los heredados de la Mecánica (disciplina de la física fundamental), y los de la Termodinámica. También, en consonancia con dicha obra de Moulines, otro punto clave a tener en cuenta es que cualquier termodinámica incluye, además de conceptos teóricos termodinámicos, al menos un parámetro fundamental ‘termodinámico-no-teórico’ necesario para estudiar operacionalmente los sistemas objeto de las teorías termodinámicas. Resulta que parte esencial de estos parámetros fundamentales ‘termodinámicos-no-teóricos’ están precisamente implicados en la magnitud física de *trabajo termodinámico*, la cual resulta así ser a su vez, desde el punto de vista metateórico, una especie de puente entre los conceptos termodinámicos no teóricos y los conceptos termodinámicos teóricos (en el sentido de que la magnitud física de trabajo es no teórica respecto a cierto tipo de termodinámica pero teórica respecto a los conceptos no teóricos puramente operacionales). Esta afirmación está en consonancia con lo afirmado por el mismo Truesdell sobre el papel metateórico de la Mecánica en Termodinámica, pues éste afirmó lo siguiente – ver *conferencia 2* de su *Termodinámica racional* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía)-:

“La Termodinámica parece siempre descansar sobre ciertos conceptos previos de la Mecánica, especialmente en la noción de potencia mecánica.”

■ Como detalle a añadir al respecto es que, de hecho, unas de las pretensiones enunciadas por Truesdell al principio de esta *conferencia 2* es la de extender la propia Mecánica para constituir la como ‘subespacio’ sobre el que construir una termodinámica de mayor alcance y precisión que la termodinámica clásica⁴¹.

Así, dado que en pos de comparar los contenidos físicos de las termodinámicas se han de vislumbrar los conceptos operacionales (con los que se subsumen los propios sistemas macroscópicos) como punto de partida de construcción de conceptos termodinámicos teóricos, el estudio de la propia magnitud de trabajo es condición necesaria para acabar de clarificar observacionalmente el conjunto de los aspectos fundamentales de las teorías termodinámicas en conjunto.

1.3.2. ► La concepción de calor en el marco teórico de la Termodinámica ◀

En cierto sentido, puede decirse que históricamente se introdujo el calor como magnitud derivada de la temperatura empírica y la masa como cantidad de materia; de hecho, como es consabido, si no hay trabajo, la cantidad de calor Q transmitido a un cuerpo de masa m después de incrementarse Δt su temperatura se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$Q = c_e \cdot m \cdot \Delta t$, siendo c_e factor asociada al tipo de material constituyente del cuerpo.

Seguidamente, históricamente pudo establecerse, tras un cúmulo de resultados experimentales, una relación de equivalencia entre procesos de cambio de temperatura empírica y procesos de cambio de fase (o de estado). Así, se asoció Q con los procesos de cambio de estado físico (o de fase), como son el de paso de vapor a líquido, etc.

Estos procesos de cambio de fase se prestan con relativa facilidad a ser interpretados microscópicamente en el contexto de la *sinérgica de Haken*⁴². Un cambio de fase convencional, como puede ser el de paso de vapor a líquido, de líquido a sólido, o de sólido a vapor (sublimación), puede vislumbrarse con relativa facilidad como proceso de reautoorganización en el que se restringe o aumenta el conjunto de ciertas variables que se

⁴¹ No obstante, se ha decir algo que queda patente más adelante, que la construcción truesdelliana de dicho ‘subespacio’ no es lo suficientemente general como para trasladarla sin más al contexto relativista.

⁴² Para iniciarse en las ideas de Haken, ver, por ejemplo, *Fórmulas del éxito en la Naturaleza (Sinérgica: la doctrina de la acción en conjunto)*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

utilizan para describir la evolución microscópica de un sistema macroscópico. Se trata de las denominadas variables globales inestables⁴³ (se restringe si aumenta la cohesión de microconstituyentes, y aumenta si lo contrario), produciéndose el cambio de manera coherente para una región macroscópica del espacio ocupado por el sistema.

Posteriormente, en el curso de la historia de la termodinámica, se fue relacionando el calor con el trabajo a la vez que se iba hacia el establecimiento de un principio de equivalencia entre calor y trabajo. Finalmente unos experimentos efectuados por Joule, que desde luego tenía PQW en mente como hipótesis, consolidaron empíricamente PQW . Precisamente, en base a PQW se consolidó poco después en Termodinámica algo clave en el ámbito de las transformaciones $Q-W$: la posibilidad de flujos caloríficos entre dos cuerpos permaneciendo ambos a una misma temperatura empírica constante (procesos isotérmicos de interacción calorífica). En efecto, una fuente de calor a temperatura empírica constante, en contacto con un gas que llena un cilindro, puede dar lugar a un proceso de trabajo del gas sin que la temperatura empírica del gas varíe (un proceso isotérmico con “absorción” de calor y “transformación” del mismo en trabajo). En este caso se supone que hay una transferencia de calor por la pared del cilindro al gas mientras el gas va absorbiendo calor para “transformarlo” en un trabajo sobre un pistón; a su vez, el propio trabajo del gas puede “transformarse” en proceso de elevación de la temperatura empírica de otro sistema (ver, por ejemplo, experimento de Joule del molinete giratorio calentador de agua).

Dadas las equivalencias introducidas anteriormente en esta sección, se acaba fundamentando empíricamente la posibilidad de establecer un concepto general de flujo calorífico en base a tres tipos de procesos: calentamiento, cambio de estado y flujo calorífico isotérmico. Introducido un concepto general de flujo calorífico, las relaciones de equivalencia señaladas constituyen una base para construir un concepto métrico asociado al concepto general de flujo calorífico.

Este concepto general de flujo calorífico está implicado en la concepción de calor de Clausius. Además, en base al concepto general de flujo calorífico se puede justificar el uso de la concepción de Born⁴⁴ de Q (que es diferente a la de Clausius referente al calor) para medir flujos caloríficos en procesos asociados a cuerpos en contacto físico de algún tipo. En efecto, según Born es válido $Q = W_{adiabático} - W$ para determinar la cantidad de calor Q transferido sistema-entorno en el desarrollo de un proceso que transcurre entre un estado $e_{\mathcal{S}}$ y un estado $e_{\mathcal{S}'}$, siendo $W_{adiabático}$ la cantidad de trabajo transferido sistema-entorno en proceso adiabático⁴⁵ que transcurra entre $e_{\mathcal{S}}$ y $e_{\mathcal{S}'}$. Dado que aplicar la igualdad de Born no requiere medidas de incrementos de temperatura empírica o de cantidad de masa que

⁴³**Variable global inestable:**

Una variable global es una variable microscópica que atañe a todo el conjunto de microconstituyentes del sistema, tal que su implementación simplifica la descripción de la evolución microscópica del sistema. En sinérgica se distingue entre variables globales estables y variables globales inestables. Que una variable global sea estable o inestable depende del sistema y de su entorno. Una variable global se torna inestable cuando por un cambio del entorno ésta presenta relativa gran variabilidad temporal en sus valores. Dado que las variables globales suelen estar interrelacionadas, la variabilidad de las variables globales inestables determina la variabilidad de las variables globales estables (las cuales tienen, en lo relativo a las variaciones del entorno fijadas las variables inestables, un restringido rango de posibles valores). De esta manera, tanto las características macroscópicas de un sistema como su comportamiento general pueden en principio predecirse, *grosso modo*, en función de pocas variables globales (las inestables).

⁴⁴Al respecto ver, por ejemplo, el artículo de Born que lleva por título Antecedence: thermodynamics, en *Natural of Cause and Chance* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

⁴⁵Proceso adiabático: en el contexto de Clausius, proceso tal que entre sistema y entorno no se producen interacciones caloríficas.

pueda cambiar de fase, dicha igualdad tiene la ventaja de permitir cómodamente determinar transferencias de calor sin cambios de temperatura o de fase.

Por último, se destaca que en el contexto metateórico de la Termodinámica resulta que la magnitud de Q tiene un papel paralelo al de W , pues ambas magnitudes pueden vislumbrarse como puentes entre los conceptos operacionales de la Termodinámica y los teóricos de la misma.

1.4. Conceptos científicos claves en el problema principal

Es notoria la variedad de conceptos científicos implicados de forma clave en el problema principal tratado en este ensayo. Como parte del núcleo de tales conceptos pueden considerarse los siguientes: sistema termodinámico, sistema macroscópico, sistema microscópico, equilibrio entre cuerpos, equilibrio termodinámico. La propia clarificación de estos conceptos ampliamente usados en Termodinámica (aunque no de forma completamente general) requiere a su vez de la clarificación de toda una serie de concepciones epistemológicas y lógico-conceptuales; estas últimas, a su vez, entran dentro del marco de las clarificaciones metateóricas necesarias para acabar de entender exhaustivamente el enunciado del problema principal de este ensayo. Así, la fundamentación de dichas clarificaciones tiene como pilar básico la 2ª parte, parte que esencialmente trata de las concepciones metateóricas implicadas en el problema principal planteado en este ensayo.

Como ya se ha adelantado, respecto a la red de termodinámicas son muchas las clarificaciones a efectuar, y a esta problemática añadida han contribuido notablemente los propios termodinámicos e investigadores, que han ido solapando diferentes significaciones bajo las mismas palabras o similares. No realizar distinciones conceptuales sería caer en las trampas de la polisemia y, por ende, en riesgo notable de entrecruzamiento espurio de diferentes concepciones. En ciertos casos, esto afecta significativamente al entrar en matizaciones sobre las diferencias entre las termodinámicas de los diferentes autores. Por ejemplo, en relación al equilibrio en Termodinámica, uno de los conceptos centrales heredados de la termodinámica de Gibbs, suele haber mucha confusión, que queda reflejada en los manuales (básicos o no) que tratan la Termodinámica por un motivo u otro. Así, una parte de las clarificaciones a realizar en pos de los objetivos del proyecto consiste en clarificar en qué consiste el equilibrio termodinámico intrínseco (que es propiamente el de Gibbs), el equilibrio equilibrio mutuo, el equilibrio térmico, y el estado termodinámico definido.

Se adelanta que el equilibrio de Gibbs es una relación diádica entre cuerpos, que el equilibrio térmico es otra relación diádica entre cuerpos, y que un estado termodinámico definido no es necesariamente un estado de equilibrio de Gibbs. El equilibrio térmico es un concepto que estaba implícito incluso antes de Carnot, pero hubo que esperar bastante en la historia de la Termodinámica para que fuese explicitado el concepto de equilibrio térmico; por otra parte, la confusión, que no falta en los manuales, entre equilibrio de Gibbs y estado termodinámico definido tiene su origen en que cuando hay equilibrio de Gibbs es cuando más fácil resulta determinar un estado termodinámico.

INTRODUCCIÓN A LA IDEA DE CONTENIDO FÍSICO EN LA PERSPECTIVA FUNDAMENTAL CLAUSIANA

Considérese, por ejemplo, la base empírica del concepto de temperatura. Para generar un concepto objetivo de temperatura hubo que esperar al termómetro de mercurio. Se trata de un objeto fácilmente manipulable cuyo estado físico es fácilmente determinable objetivamente (observando la posición del extremo libre de una fina columna de mercurio) y es notablemente sensible a un amplio elenco de efectos térmicos. Por tanto, interesa utilizarlo como objeto de referencia para determinar temperaturas. Así, conviene que haya una ley subyacente que permita la utilización de un termómetro de mercurio como objeto de referencia de determinación de temperaturas. Esta ley es el denominado *Principio 0 de la Termodinámica*. En versión introductoria es la siguiente:

Si dos cuerpos están en *equilibrio térmico* con un tercero (que sería el termómetro), se encuentran en *equilibrio térmico* entre sí.

■ A la hora de verificar equilibrio térmico entre dos cuerpos se ha de cumplir lo siguiente:

- a) Los dos cuerpos están completamente aislados del entorno
- b) Ninguno de los dos causa por sí solo cambio alguno visible a simple vista sobre el otro que no sea de trabajo (o, si se prefiere, cambio macroscópico que no esté asociado a un trabajo).

■ Si se examinan con atención las condiciones implicadas en el equilibrio térmico, se vislumbra que equilibrio térmico no equivale a que solamente uno de los cuerpos no cause por sí mismo un cambio en el otro (en lo que respecta al valor de alguna determinada magnitud), aunque sea verdad que la existencia de un equilibrio térmico implique ello.

Con tales aclaraciones se vislumbra que constatar equilibrio térmico entre cuerpos requiere aproximarlos espacialmente y luego observar directa o indirectamente si ‘sufren’ o no alteración (de origen no mecánico-macroscópico). Semejante constatación conlleva ‘interacción’ entre cuerpos inmersos en el espacio. Así, el correlato empírico de la concepción de temperatura (una de las concepciones fundamentales de la termodinámica) está vertebrada en torno a la concepción de estado sistémico establecida en el marco de las interacciones sistémicas espaciales.

Por otra parte, aunque en la termodinámica del equilibrio no es habitual hacer referencia al tiempo, resulta que, como señaló Julián Garrido⁴⁶ en su tesis doctoral (reflejada en un artículo del mismo autor publicado en *Erkenntnis*), el tiempo está presente implícitamente en la termodinámica de procesos cuasiestáticos. Esto induce la idea de que el contenido físico de la termodinámica atañe a evoluciones en el espacio y el tiempo, es decir, a evoluciones espaciotemporales de estados sistémicos en el marco de las ‘interacciones’.

Conceptos termodinámicos tan fundamentales como los de W y Q también se interpretan, al fin y al cabo, con la concepción de interacción espaciotemporal entre sistemas (incluso en el contexto relativista). Cuando se habla de trabajo termodinámico inherentemente se hace referencia a trabajo de un sistema sobre otro; y cuando se habla de calor termodinámico inherentemente se hace referencia a un proceso que tiene lugar entre al menos dos sistemas (la ‘fuente de calor’ y el ‘receptor de calor’).

Sin embargo, no es ostensible que la concepción de interacción sea base última de los conceptos termodinámicos de E y S . De hecho, cuando se hace referencia a la energía de un sistema no se considera como implícito que haya otro sistema aparte, y lo mismo puede

⁴⁶Ver, por ejemplo, Garrido Garrido, Julián, *Axiomatización de la termodinámica del equilibrio* (Tesis doctoral), Universidad de Granada, 1983.

decirse al respecto de la entropía de un sistema; ahora bien, si consideramos que tanto E como S son conceptos que se ‘construyeron’ originariamente con $\{W, Q, t\}$, se concluye que los conceptos de E y S pueden vislumbrarse como concepciones plenamente asociadas a la idea de interacción sistémica.

Dado lo expuesto sobre las interacciones en Termodinámica, y dado lo que en principio se entiende por contenido físico en mecánica clásica⁴⁷, en principio es natural pensar que es lícito ‘trasladar’ a la Termodinámica lo que se entiende por contenido físico en mecánica clásica. Para este ensayo se ha considerado que **grosso modo el contenido físico en Termodinámica es básicamente el conjunto de regularidades relativas al conjunto de las interacciones macroscópicas (es decir al conjunto que incluye tanto las regularidades mecánico-macroscópicas como las no mecánico-macroscópicas)**. Según remarca Truesdell, la evolución de estas interacciones termodinámicas están regidas por el *Principio de determinismo*⁴⁸. El *Principio de determinismo* aparece explicitado por Truesdell para los sistemas termodinámicos en su libro *Termodinámica racional*. En el capítulo 1 de la 2ª parte de este ensayo hay expuesto un estudio más detallado y profundo sobre lo que se ha de entender en general, y también para los casos de la Mecánica y la Termodinámica, por contenido físico.

Ahora bien, para acabar de determinar el contenido físico de las termodinámicas a comparar es necesario determinar con precisión en qué consisten los sistemas cuyas interacciones espaciotemporales están implicadas en las regularidades que constituyen contenido físico. **Así, la determinación del contenido físico de una termodinámica requiere ineludiblemente especificar en qué consiste un sistema termodinámico.** Y la determinación de lo que es un sistema termodinámico requiere previamente precisar cómo se determinan en general lo que se observa de un sistema, sus propiedades y su evolución el tiempo. Nuevamente es necesario antes realizar un salto previo de abstracción.

Como ocurre con cualquier tipo de sistema, las propiedades de un sistema se reconocen por la manera en que interacciona con todos los otros sistemas, es decir, por su comportamiento en relación a todos los otros. Éstos, a su vez, pueden ser, según el caso, o bien nuestro propio organismo con sus órganos sensitivos o bien sistemas ajenos a nuestro organismo, que a su vez deben impresionar nuestro aparato sensitivo como condición necesaria para que finalmente sea posible describir el conjunto de interacciones del sistema S dado. En todos los casos estas interacciones acabarán describiéndose tomando como punto de partida la forma en que interaccionen unos fotones con nuestro aparato visual o bien unas determinadas partículas con el resto de nuestro aparato sensitivo (siendo el tacto, desde el punto de vista de la física, el 2º en importancia de los sentidos, a continuación de la vista), ya sea como procedentes del propio sistema S o de otro con el que interacciona el mismo. Por la forma en la que los fotones lleguen a nuestros ojos, con nuestro cerebro puede constituirse en el espacio mental una forma de lo que consideramos partes distinguibles de tipo espaciotemporal, en lo que respecta al sistema objeto de nuestra atención. Sea como sea, nuestro cerebro construirá un mosaico de partes espaciotemporales consistente en un conjunto estructurado en relación al comportamiento del sistema S , como resultado de la percepción de características ópticas asociadas al conjunto de fotones que inciden en nuestro aparato sensitivo. Para que puedan codificarse

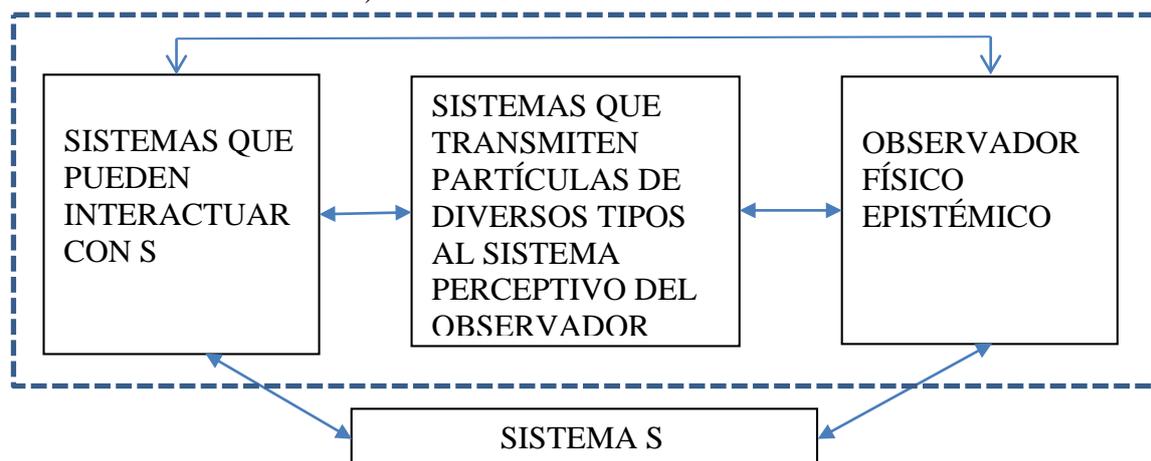
⁴⁷ Para este ensayo se ha aplicado la idea de que el contenido físico de la mecánica clásica es el conjunto de las regularidades que se observan en las interacciones espaciotemporales entre los sistemas físicos que son objeto de estudio de la mecánica clásica.

⁴⁸ Enunciado del *Principio de Determinismo* de Truesdell en Termodinámica: en la página 11 de la versión española de *Termodinámica racional* (de Truesdell) puede leerse lo siguiente: “Para un cuerpo B dado en un instante t , la historia del proceso termocinético al cual ha estado sometido hasta ese momento incluido el instante t , determina para él un proceso calorodinámico.”

en el cerebro una serie de características ópticas del conjunto de fotones incidente, es necesario que haya un mínimo grado de coherencia entre los fotones del conjunto, al menos de manera parcial, pues la radiación incidente está formada en última instancia por fotones cuyas características determinan las del conjunto de los mismos, de manera que sólo lo que hay de común entre ellos es lo que trasciende. A su vez, para que esto ocurra, es necesario que el sistema que emite los fotones esté formado por partes con un mínimo de coherencia entre ellas en lo que respecta a características físicas. Por ejemplo, por indicar un caso relativamente simple, se puede seguir directamente la evolución de un coloide rojizo en un líquido transparente (como puede ser agua), aunque no sea posible distinguir las partículas que lo constituyen, gracias a una característica común de los fotones emitidos por la región de líquido ocupada por el coloide, que es la de tener una frecuencia asociada que corresponde al rojo. Estos fotones tienen una característica común debido a que la parte del líquido ocupada por partículas de coloide del mismo tipo ha de reflejar, en su extensión, el mismo tipo de fotones.

Resumidamente, el comportamiento de un sistema es construido en nuestra mente, en términos espaciotemporales, a partir de la observación de su interacción con otros sistemas y/o de nuestra percepción directa del mismo.

A continuación, un esquema sobre las posibles interacciones a considerar en el establecimiento de una descripción de las características de un sistema S (las flechas dobles indican interacciones).



ESQUEMA 4

Sea D un sistema observado directamente, es decir, observado sin observar sus interacciones con otros sistemas. Al respecto se ha de considerar que los fotones procedentes de D pueden llegar directamente a nuestro sistema sensitivo o bien a través de dispositivos como el microscopio. Es decir, aparatos como el microscopio o el telescopio no se consideran aquí sistemas D , dado que observándolos no se consigue un conocimiento de los sistemas S , a pesar de que sí cumplen la función de mejorar la observación de sistemas D , o incluso de observar procesos inobservables a simple vista. Por ejemplo, Jean Perrin pudo comprobar con el denominado ultramicroscopio (inventado a principios del siglo XX) la predicción de Einstein de que el recorrido cuadrático medio de una partícula browniana, en función del tiempo t , es igual a $\sqrt{2Ct}$, donde C es el denominado coeficiente de difusión de la ley de Fick⁴⁹. Para ello observaba y registraba una y otra vez, bajo las mismas condiciones iniciales, el recorrido de una sola partícula

⁴⁹ Ley de Fick: el flujo de partículas entre dos puntos de un fluido es directamente proporcional a la diferencia de concentraciones de partículas entre los dos puntos.

esférica, algo imposible de conseguir sin microscopio de igual o mayor resolución que el ultramicroscopio.

Dado un sistema S , o bien S es un D o bien S no es un D .

Sea el conjunto de casos en que S no es un D . En lo que respecta a características del sistema S que no se determinan por interacción directa de éste sobre nuestro organismo, están las que desembocan en el concepto de temperatura, que de hecho tiene su sustrato en interacciones del sistema S con otro de tipo D (el termómetro); y también se podría hablar al respecto del trabajo macroscópico, etc.

Sea el conjunto de casos en que S es un D . Cuando un sistema S cualquiera interacciona directamente con nuestro organismo, las partes (de número finito) que se constituyen en nuestra mente pueden sufrir algún tipo de cambio, ya sea de posición en el tiempo o de alguna propiedad óptica (como, por ejemplo, el color). Estas partes distinguibles se constituyen mentalmente producto de sensaciones como la de color o la implicada en el fenómeno de la opalescencia crítica⁵⁰, etc. Los fotones incidentes procedentes de S que dan lugar a estas sensaciones visuales no se originan necesariamente en el mismo sistema S , pues pueden proceder de otro sistema S' para después 'reflejarse' en el sistema S , o bien del interior del propio sistema S en caso de que éste esté incandescente por calentamiento o por estar sometido a descargas eléctricas. Los posibles 'valores' de las características se determinan a fin de cuentas a partir de sensaciones visuales, táctiles, etc. Para precisar afinadamente las características de un sistema S , se comparan las impresiones que produce S , u otros sistemas que interaccionan con S , con las impresiones asociadas a unos sistemas patrón (que pertenecen al conjunto de los sistemas D) cuando interaccionan con S o con sistemas que interacciones con S . Los dispositivos que permiten establecer con precisión cómo interacciona S con estos sistemas 'patrón' son precisamente los aparatos de medida, utilizados precisamente para conocer características de S con precisión. Dichas comparaciones dan lugar a la obtención de 'valores'.

En el contexto de una ciencia predictivista cabe preguntarse por la predicción de estos 'valores'. Corresponde a la mecánica fundamental el desarrollo del proyecto de predecir al máximo detalle el comportamiento de un sistema S , con la idea subyacente de que a fin de cuentas las predicciones han de realizarse para características cuyos 'valores' son establecidos en base a sensaciones. Ahora bien, hasta ahora ha resultado que el proyecto esencial de la mecánica fundamental ha basado sus pilares en inferir las predicciones a considerar de entrada de, a su vez, predicciones en relación a características espaciotemporales de unas partículas de existencia postulada (los microconstituyentes del sistema). Así, desde el punto de vista de la mecánica fundamental, en principio se ha de predecir el comportamiento de un sistema a partir de lo que se predice sobre el comportamiento de sus microconstituyentes.

Para acabar esta sección se remarca que en el desarrollo de este ensayo se ha llegado a la conclusión de que, a diferencia de la mecánica clásica, la mecánica cuántica no puede ser interpretada con la concepción de interacción espaciotemporal entre sistemas so pena de incurrir en las paradojas asociadas al colapso de la función de onda al realizarse una medida cuántica. Según se ha concluido, es necesario interpretar la mecánica cuántica con concepciones que estén más allá de la concepción de espacio (es decir, tales que la concepción de espacio se derive de ellas); por otra parte, se ha de advertir que al respecto ni siquiera está claro en qué consiste un sistema cuántico. Ahora bien, en lo que respecta a sistemas macroscópicos, estas problemáticas teóricas pueden obviarse en principio.

⁵⁰La opalescencia crítica es una turbidez que aparece en una masa gaseosa que pasa a líquida, o viceversa, cuando se alcanza la máxima presión para la que pueden coexistir fase gaseosa con líquida.

2.1 Concepto de sistema termodinámico

La definición introducida para determinar lo que es sistema termodinámico es resultado de aplicar conceptos suficientemente generales, aunque suficientemente precisados, con los que poder abordar bajo un punto de vista unificado las diferentes vertientes del problema principal asociado a este ensayo. La generalidad de la definición introducida aquí de sistema termodinámico permite abordar las extensiones del problema principal del proyecto más allá de los respectivos dominios para los que de entrada fueron planteadas las termodinámicas a comparar.

Dicha definición se basa a su vez en el concepto de sistema fenoménico. Un sistema fenoménico es un sistema cuya percepción transcurre en el devenir de las sensaciones objetivas intersubjetivas primigenias adquiridas de manera autoconsciente, reproducibles de manera determinada, estando garantizado que su percepción completa pueda ser realizada en tiempo finito (en lo que respecta a un determinado sujeto epistémico).

La concepción de ‘interacción’ puede aplicarse en principio sin problemas en el contexto de los sistemas fenoménicos.

Un sistema termodinámico es un tipo de sistema fenoménico que cumple la siguiente propiedad:

Observando sus interacciones con otros sistemas fenoménicos es posible constituir al menos una metrización fundamental al margen de las metrificaciones específicamente mecánicas (entendiendo el término “mecánica” en el sentido de Wittgenstein⁵¹).

■ Como todo sistema físico en un instante t de tiempo, el estado observacional (o propiedades observadas) de un sistema termodinámico en t sólo quedará determinado si se conoce el conjunto de posibles interacciones en las que el mismo puede estar implicado a partir del instante t . Por tanto, el estado de un sistema (en un instante t) termodinámico como tal no quedará determinado mientras no se conozcan de alguna manera los resultados de las interacciones en las que pueda participar el sistema (asociadas a las magnitudes con las que se subsume como sistema termodinámico). En el conocimiento de estas interacciones están implicados los conceptos de espacio y tiempo.

La importancia teórica de los sistemas termodinámicos es fundamental. Como ha venido a señalar David Jou⁵², a fin de cuentas es con estos sistemas con los que principalmente comprobamos cuantitativamente las teorías físicas. Incluso las grandes especulaciones neopitagóricas actuales, como la teoría de supercuerdas o la del multiverso, se han de corroborar *de facto* en base al comportamiento de los sistemas termodinámicos.

Para acabar de entender lo que es un sistema termodinámico se ha de acabar de aclarar los siguientes conceptos: sistema fenoménico, metrización fundamental, mecánico.

2.2. Mecánica

Según Wittgenstein, la mecánica es “un intento de construir de acuerdo con un plan todas las proposiciones verdaderas que necesitamos para la descripción del mundo” (ver nota 47 a pie de esta página). La definición de Wittgenstein recoge en principio la esencia

⁵¹Wittgenstein, Ludwig: *Tractatus Logico-Philosophicus*: proposición 6.343: *Die Mechanik iste in Versuch, alle wahren Sätze, die wir zur Weltbeschreibung brauchen, nach Einem Plane zu konstruieren*. (“La mecánica es un intento de construir de acuerdo con un plan todas las proposiciones verdaderas que necesitamos para la descripción del mundo”). Ver detalles bibliográficos en bibliografía.

⁵²Ver apartado de conclusiones finales en *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles* (de David Jou) Societat Catalana en Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques, Barcelona, 1984.

de lo que es la Mecánica, y es aplicable tanto al contexto no relativista como al relativista, sin olvidar el cuántico.

Ahora bien, dada la definición introducida de sistema termodinámico, lo que sea un sistema termodinámico estará en función de la mecánica que se considere, es decir, lo que sea sistema termodinámico estará sujeto en principio a si la mecánica que se considere es no cuántica no relativista, no cuántica relativista o cuántica. De todas maneras, desde un punto de vista teórico, se ha de pensar que salvo situaciones extraordinarias puede prescindirse de la mecánica cuántica a la hora de determinar si un sistema es termodinámico o no. Por tanto, en relación a la Termodinámica es lícito pensar, salvo en situaciones extraordinarias, en términos de interacciones espaciotemporales entre sistemas fenoménicos.

CONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO CLAUSIANO DE ENERGÍA TERMODINÁMICA

Uno de los pasos que necesariamente se han de realizar, en aras de los objetivos a cumplir empleando la metodología a aplicar, es constituir un camino lógico-conceptual que parta de la etapa crucial clausiana (la teoría que encierra de manera relativamente explícita y exhaustiva el contenido físico de la termodinámica clausiana) a la termodinámica clausiana de la 2ª fase de la 2ª etapa. Y es que esta última ‘actúa’ como puente para acceder a las termodinámicas históricas fundamentales no clausianas desde la etapa crucial clausiana, lo cual es fundamental considerar tanto para la comparación Clausius-Gibbs como para la comparación Clausius-Carathéodory.

En lo fundamental, el paso de la etapa crucial clausiana a la termodinámica clausiana de la 2ª fase de su 2ª etapa conlleva tanto el establecimiento de la magnitud de energía termodinámica E como el de la magnitud entropía S , así como el de la formulación entrópica de la 2ª ley (entre otras concepciones). Este hecho se ha de tomar como teóricamente fundamental si se considera que los conceptos de E y S fueron barajados tanto por Gibbs como por Carathéodory como conceptos fundamentales. Por ejemplo, Gibbs implicó estos dos conceptos en el núcleo de postulados de su termodinámica.

Ahora bien, la palabra “energía” es seguramente la palabra más polisémica de las palabras del plano científico, pues no sólo está presente en la Termodinámica sino en cualquier ámbito de la Física y de la Química, e incluso de la Biología. Considerando que todos los conceptos termodinámicos de energía están relacionados entre sí y que éstos a su vez están relacionados con los de los otros campos científicos, no deja de ser clave para los propósitos de este ensayo delimitar previamente, al menos a grandes rasgos, el entramado de la red de conceptos de energía, con tal de delimitar previamente (a modo de propedéutica) el contexto en que se presenta la reconstrucción que se expone en este capítulo del concepto clausiano de energía termodinámica como magnitud física. Por ello, la primera sección de este capítulo es precisamente un estudio diacrónico de los conceptos de energía.

3.1. Las acepciones acumuladas de la palabra “energía”

Presumiblemente, los dos términos más usados en la historia de la física son “fuerza” y “energía”. El primero del que se tiene constancia que usó la palabra “energía” (o “*enérgeia*”, siguiendo el sistema de transcripción del griego clásico normalmente usado por los helenistas) fue Aristoteles de Estagira al explicar una de sus doctrinas sobre el movimiento en general, concretamente la de potencia y acto.

El uso que hace Aristoteles, del término en cuestión, queda totalmente sintetizado con el siguiente comentario de Jesús Mosterín: “En terminología aristotélica, a la potencia (*dýnamis*) se opone el acto (*enérgeia*), que es la realidad actual.”⁵³.

Después de la definitiva caída de la civilización helénico-romana, que tuvo lugar entre los siglos V y VI⁵⁴ de nuestra era, el término “energía” se fue incorporando a las lenguas europeas en varias acepciones, pero habría que esperar a Thomas Young (1807) para encontrarnos con la primera significación propiamente científica del término. Young propuso llamar ‘energía’ (o ‘*energy*’, en inglés) a lo que en su época se llamaba ‘fuerza viva’, esto es, el producto de la masa de un cuerpo por el cuadrado de su velocidad. Sin

⁵³Mosterín, Jesús, *Historia de la filosofía*, 4. Aristoteles, Alianza Editorial, 1996

⁵⁴Se incluye el siglo VI de nuestra era porque fue en el año 529, de nuestra era, cuando tuvo lugar el cierre definitivo de la Academia y el Liceo en Atenas (por orden del emperador Justiniano)..

embargo, esta primera acepción científica del término en cuestión es inversa a la de Aristoteles, ya que Young concibe su ‘energy’ como algo para designar la capacidad de un cuerpo de realizar trabajo, no el acto resultante de dicha capacidad o ‘potencia’ del mismo. Posteriormente Coriolis (el del famoso efecto Coriolis) introdujo públicamente en 1829 el factor $1/2$ en la fórmula de Young de ‘energy’, para igualar el valor numérico de la energía al trabajo que es capaz de producir la masa de un cuerpo con una velocidad v (y dando lugar a la actual fórmula de la energía cinética clásica).

La idea subyacente de Young es heredera de la doctrina aristotélica de potencia y acto. Aunque pueda parecer extraño, la doctrina de potencia y acto para el cambio en general ha sobrevivido subrepticamente en ciencia, sobre todo en lo que respecta a razonamientos científico-heurísticos. En este contexto la energía (ciertamente contraponiéndose a la terminología aristotélica) es la capacidad (o, si se prefiere, ‘potencia’) de realizar trabajo o aumento de temperatura o cambio de estado físico (como el de pasar de sólido a líquido).

En lo que respecta a esta historia, en la 3ª década del siglo XIX aparecieron en escena diferentes investigadores (de los que cabe destacar a Mohr⁵⁵ y a Mayer) influenciados por la filosofía idealista alemana, obsesionados por dar con grandes concepciones unificadoras acerca de la Naturaleza. En esta búsqueda de unificación, a tales investigadores no se les pasó desapercibida la íntima correlación entre diversos tipos de procesos aparentemente muy diferentes: procesos térmicos correlacionados con la producción de trabajo (tanto en máquinas como en animales), reacciones químicas correlacionadas con procesos térmicos, reacciones químicas correlacionadas con la producción de trabajo, etc.; un caso paradigmático de estas correlaciones corresponde a la máquina de vapor, que aprovecha el proceso calorífico asociado a una reacción química de combustión de carbón para conseguir una abrupta expansión de vapor de agua, que a su vez empuja un pistón que a su vez realiza un trabajo sobre ruedas o palancas. Este tipo de serie de correlaciones observadas en ámbitos muy dispares (máquinas térmicas, fisiología, química, electricidad, etc.) desembocó en la idea de que había interconversión y equivalencia entre diferentes procesos aparentemente muy dispares. Dado que en todas las correlaciones observadas siempre estaba presente un proceso calorífico o un proceso de trabajo o ambos a la vez, se llegó a la conclusión de que la correlación más fundamental era la que había entre calor y trabajo, infiriéndose así el *Principio de interconversión y equivalencia entre calor y trabajo*.

Con todo esto se pensó que el calor, el trabajo, y cualquier otro proceso correlacionado con uno de los dos o ambos, eran diferentes aspectos de algo en común; y dada la importancia fundamental de los procesos de calor y de trabajo, se pensó que la clave de todo fenómeno físico está subyacente en la relación entre calor y trabajo. Para hablar de aquello que correlacionaba el calor, el trabajo y todos los otros procesos se empezó a emplear la palabra ‘energía’, que en ciencia se estaba utilizando, desde Young, para hablar de la capacidad de realizar trabajo. Este nuevo uso de la palabra ‘energía’ refleja la sospecha de ya entonces de que el trabajo debía ser algo más fundamental que el calor y demás procesos asociados.

Los investigadores que estudiaron dichas correlaciones descubrieron mediante diferentes observaciones y experimentos que había una relación cuantitativa perfectamente fijada y determinada entre la cantidad de trabajo que se gastaba para la producción de una determinada cantidad de calor, y viceversa. A la cantidad de trabajo que se producía con una determinada cantidad de calor fijada se le denominó el equivalente mecánico del calor. Mayer señaló que el equivalente mecánico del calor ‘era un puro número que

⁵⁵ Se hace referencia a Karl Friedrich Mohr, nombrado en 1867 profesor extraordinario de farmacia de la Universidad de Bonn (por influencia directa del káiser).

correlacionaba diferentes fenómenos...'⁵⁶. Esta relación de equivalencia entre trabajo y calor fue desarrollándose durante el siglo XIX adquiriendo plena consistencia, para seguidamente ser tomada por el influyente filósofo y físico austriaco Ernst Mach como base de la concepción la energía como pura magnitud física fundamental. Esta idea de energía como magnitud física fundamental es la que predomina en la física consensuada actualmente, si bien es cierto que a fin de cuentas no haya acabado de llegar al rango que le pretendió el propio Ernst Mach, según el cual entre las características de la energía debía estar ser la magnitud más fundamental de todas las magnitudes físicas.

Sin embargo, ciertos científicos del siglo XIX (normalmente del ámbito germánico) quisieron ir más allá y ver en la íntima correlación entre trabajo, calor, y otros procesos aparentemente muy diferentes, algo más que una base para definir una magnitud de gran alcance. Se aventuraron a plantearse si subyacente a estas correlaciones no habría algún principio de carácter metafísico. Se puede distinguir dos posturas que llevaron al extremo la concepción de la energía como un principio de carácter metafísico: la de la escuela Energetik liderada por el químico físico Ostwald y la de la línea de las ideas del biólogo Haeckel.

3.1.1. ► Las concepciones metafísicas de la energía ◀

Wilhem Ostwald (1853-1932) concebía la energía como la substancia original del Universo, un planteamiento afín al de los filósofos presocráticos acerca del mundo físico. Los filósofos presocráticos pensaban que debía existir una materia básica del Universo. Por ejemplo, Tales de Mileto (siglo VI antes de nuestra era) pensaba que el mundo estaba hecho sólo de agua y que las diferencias que se apreciaban entre las cosas consistían en los diferentes estados de agregación del agua. Sin embargo, la teoría de Ostwald es mucho más afín a la de Anaximandro (siglo VI antes de nuestra era). En la teoría de Anaximandro se plantea que sólo existe una única substancia original e invariable que no es ninguna de las que podemos percibir, y que puede mostrarse físicamente de diferentes formas que constituyen lo que cambia en los fenómenos y procesos físicos. Otra teoría afín a la de Ostwald es la doctrina aristotélica del hilemorfismo, pero esta teoría se diferencia de la teoría de Anaximandro, y de la del propio Ostwald, en que se plantea de entrada la posibilidad de que haya más de un tipo de substancia (o 'causa material', en la terminología aristotélica) que pueda transformarse. Así, un enunciado coherente con las ideas de Ostwald es 'la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma'; y queda claro que para tal enunciado se toma la palabra 'energía' en su acepción de substancia a la manera filosófica, no en su acepción de magnitud física.

A pesar de lo que podría pensarse desde un punto vista estrictamente empírico, las ideas metafísicas de Ostwald fueron fructíferas. Tales ideas fueron retomadas, considerando también las ideas de Ernst Mach, por Planck y Einstein. Por ejemplo, la conocida fórmula $E = m.c^2$ difícilmente se hubiera podido concebir si no se hubiera partido de la idea, inaudita en la física convencional de antes del siglo XX, de que la materia puede ser, al igual que cualquier otra cosa del Universo, una forma de energía (tal y como sugiere la propia fórmula anterior). En cualquier caso, actualmente las ideas de Ostwald se utilizan para razonar heurísticamente cuestiones de física relacionadas con la magnitud de energía, pero paralelamente a lo que se considera normalmente física rigurosamente planteada.

Desde un punto de vista histórico, la 2ª de las más importantes teorías de la energía como principio metafísico es, como ya se ha indicado, la del biólogo alemán Ernst Heinrich Haeckel (1834-1919), aparecida en la década de 1861. Es importante destacar que Haeckel no concibió la energía como una pura substancia en el sentido filosófico

⁵⁶Ver Mason, Stephen F., *Historias de las ciencias, 4. La ciencia del siglo XIX*, concretamente la página 143. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

tradicional, sino como un principio vital con el que explicar el comportamiento de los seres vivos. En el parecer de Haeckel, no se podría explicar los procesos biológicos de los seres vivos si se supusiera que el Universo estuviera formado por una substancia energética en el sentido de Ostwald, a pesar que el propio Ostwald pensara que las manifestaciones psíquicas también constituyen manifestaciones de formas de energía; según Haeckel, la substancia original del cosmos ha de tener también una ‘dimensión finalista’. Así, lo que Haeckel tenía en mente era un principio vital cósmico (que también abarca las propiedades implicadas en el concepto ostwaldiano de energía), entrando así en aguas tenebrosas, tanto desde un punto de vista filosófico como científico. Sin embargo, las especulaciones realmente dudosas de Haeckel fueron popularmente bien recibidas, lo cual supuso un apoyo que fue notablemente reforzado por el hecho que gracias a su labor empírica obtuviese una cátedra en Jena.

Se ha de señalar que la idea de que los seres vivos se desarrollan en virtud de una finalidad siempre fue utilizada en biología. Aristoteles mismo no dudaba de hablar de las ‘causas finales’. Así, no es de extrañar que ideas afines a las de Haeckel sobrevivieran en biología hasta bien entrado el siglo XX. Por ejemplo, el biólogo y filósofo alemán Hans Driesch, de prestigio entre el público en general y fallecido en 1941, dejó estupefactos a los positivistas filósofos del Círculo de Viena, con afirmaciones como la siguiente: ‘La entelequia⁵⁷ es una determinada fuerza específica, la cual hace que los seres vivos se comporten como lo hacen. Pero no debéis concebirla como una fuerza física, como la gravedad o el magnetismo. ¡Ah no!, nada de eso’⁵⁸.

Un problema latente en la explicación biológica es poder relacionar de alguna manera la intencionalidad psíquica, lo fisiológico y lo estrictamente físico. Así, hasta cierto punto son comprensibles las tentaciones de antaño de acudir a las ‘causas finales’ como elementos irreducibles.

Fue de Haeckel y sus afines que los pseudocientíficos y los esotéricos tomaron la palabra ‘energía’, como se constata si se observa el uso de dicha palabra en el mundo de lo paranormal. La diferencia entre el uso pseudocientífico o esotérico de la palabra “energía” y el uso de Haeckel de la misma es realmente sutil; si bien hay que decir a favor de Haeckel que siempre intentó complementar sus planteamientos metafísicos con la observación empírica rigurosa. El problema de la energía de Haeckel es que es resultado de hacer degenerar un concepto unificador en una especie de testaferrero que ‘explica’ todo y nada, un *deus ex machina*⁵⁹. El problema de los *deus ex machina* no es sólo que no aportan nada a la explicación del cómo (que es lo que normalmente interesa más en ciencia), sino que su interpretación siempre puede conllevar interpretaciones metafísicas falaces. Por ejemplo, respecto al caso de la energía de Haeckel o conceptos afines, el fisiólogo y físico alemán Helmholtz (1821-94) advirtió que los organismos vivos serían máquinas de movimiento perpetuo si derivasen la energía de una fuerza vital, aparte de la energía derivada de su alimentación. En efecto, la fuerza vital es una causa interna que de por sí no está ‘conectada’ con nada externo al ser vivo; así, si una actividad de ser vivo puede originarse sin causa externa, puede originarse perpetuamente de hecho la misma,

⁵⁷Sobre el significado aristotélico de ‘entelequia’ ver, por ejemplo, Mosterín, Jesús, *Historia de la filosofía*, 4. *Aristoteles*, Alianza Editorial, 1996. Entelequia: en la terminología aristotélica puede tomarse con el significado de ‘culminación final del acto de un ser’.

⁵⁸Esta afirmación de Driesch ha sido recogida de una obra de Rudolf Carnap donde se critica abiertamente al mismo Driesch. Dicha obra de Carnap es *Philosophical foundation of physics* (Versión española: *Fundamentación lógica de la física*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

⁵⁹*Deus ex machina*: en un sentido literal, el dios desde la máquina; significa cualquier persona, cosa o concepto artificialmente introducido para resolver una dificultad.

con lo que algo activado por una fuerza vital conlleva en sí la posibilidad de comportarse como móvil perpetuo.

3.1.2. ► Una consecuencia de la concepción energética de Haeckel: el uso “energía” en el ámbito de lo irracional ◀

Como ya se ha sugerido, de manera aproximada a la de Haeckel los pseudocientíficos y demás esotéricos utilizan indiscriminadamente la palabra ‘energía’ para expresar una substancia universal que puede cambiar de forma y que además constituye un principio vital cósmico.

Es relativamente curioso que en las explicaciones que llegan a Occidente del esoterismo asiático también se haya acabado usando la palabra ‘energía’⁶⁰. Por ejemplo, está la doctrina Reiki que llegó a nosotros de Japón (aunque de hecho es originaria de la India, puesto que esta doctrina llegó a Japón desde la India), que al menos en Occidente se explica actualmente utilizando la palabra ‘energía’ para referirse a un principio vital del cosmos que es el elemento fundamental de tal doctrina; de hecho, el vocablo “Reiki” se deriva de dos palabras japonesas: “Rei”, que significa universal, y “Ki”, que significa, *grosso modo*, acto de fuerza vital. La doctrina Reiki es la base de unas prácticas de pseudosanación: el pseudosanador proyecta ‘energía’ (como principio vital) sobre el paciente y a cambio el paciente le ofrece al pseudosanador regalos o dinero. En el contexto del misticismo occidental los honorarios que recibe el pseudosanador pueden interpretarse como una forma de energía (o forma de dicha substancia consistente en principio vital).

Como es consabido, los esotéricos emplean con mucha frecuencia los términos ‘energía positiva’ y ‘energía negativa’. Aquí parece que está claro, al menos en el contexto del misticismo occidental, que la palabra ‘energía’ se vuelve a emplear como principio vital que se puede manifestar de varias maneras: de una manera que es ‘benefactora’ (el caso de ‘energía positiva’), o de una manera que es ‘perniciosa’ (el caso de ‘energía negativa’). Así, parece que, en la concepción esotérica occidental, el dilema entre el bien y el mal es una cuestión de formas.

Otro caso que corresponde a una energía misteriosa es el de ‘los secretos de las pirámides’. Sobre este tema se comentará aquí algunos fragmentos extraídos de un artículo de Joe Nickell (2002) publicado en español en *El escéptico*⁶¹. En palabras de Joe Nickell:

‘La locura de las pirámides tuvo su apogeo en la década de 1970 y luego declinó aunque nunca ha desaparecido por completo.’⁶²

Estas pirámides a las que se refiere Joe Nickell son supuestas reproducciones a escala de la Gran Pirámide de Keops que ‘sirven para conservar los alimentos y afilar cuchillas’, entre otras cualidades sorprendentes para un objeto supuestamente inocuo. Según algunos de los diseñadores de estos objetos, el motivo de sus milagrosas propiedades es que generan alguna ‘energía’ desconocida y misteriosa. Pero con tal afirmación se contraviene el enunciado de la ley de la conservación de la energía; sin embargo, presumiblemente para evitar contravenirla, en el folleto de un kit estadounidense de pirámide mágica está escrito “la Pirámide es una lente geométrica que enfoca la energía cósmica.”. Con esta afirmación en efecto no se la contraviene, pues ahora lo que se plantea es que la pirámide se limita a concentrar la energía cósmica en un reducido espacio, y no a crearla por ‘su cuenta’. En cualquier caso, para presevar un trozo de carne en su estado natural lo que se

⁶⁰La concepción filosófica de substancia no está presente en el pensamiento tradicional japonés (ello está reflejado en el hecho de que, al igual de lo que ocurre con el chino, en la lengua japonesa el sujeto siempre está menos explícito que el verbo), por lo que la palabra “energía” es impropia del contexto de la doctrina Reiki en su versión japonesa. De todas maneras, desde finales del siglo XIX, como consecuencia de la incorporación en Japón de máquinas de vapor y de ingenieros británicos en la misma época, la palabra “energy” está incorporada en el vocabulario de los japoneses.

⁶¹*El escéptico*, nº 16, extra del período comprendido entre el invierno-2002 y la primavera-2003.

⁶²Comentario que aparece en el indicado artículo de Joe Nickell.

hace normalmente es extraerle energía y no añadirle, para evitar que se desarrollen en su seno microorganismo que lo degraden.

Con los ejemplos comentados puede uno hacerse idea del uso pseudocientífico de la palabra “energía”.

3.2. Reconstrucción de la magnitud de energía termodinámica E clausiana de la 2ª etapa de Clausius

En relación a la construcción clausiana de E como magnitud termodinámica, *grosso modo* la idea motriz implícita incorporada por Clausius es la siguiente:

Construir una función-magnitud de estado termodinámico (E) tal que si ΔE es igual para dos procesos de trabajo y/o calor cualesquiera, entonces son equivalentes ambos procesos como procesos de trabajo y/o calor.

■ Obsérvese que en la idea motriz de la construcción de la magnitud clausiana de E hay referencia a equivalencia entre procesos de trabajo y/o calor.

La introducción de la energía termodinámica E (o energía interna) tiene que ver directamente con la introducción de un método para determinar cuándo son equivalentes dos procesos de trabajo y/o calor. Pero Clausius ni introdujo explícitamente una relación de equivalencia entre estos procesos ni un método para determinar cuándo son equivalentes. Pero ambas cosas están claramente implícitas en un principio termodinámico relativo a las relaciones entre calor y trabajo establecidas durante la 1ª mitad del siglo XIX: el *Principio de Equivalencia e Interconversión de Trabajo y Calor* (o *PQW*).

Antes de introducir dicho principio en la construcción de la magnitud E termodinámica, es necesario exponer algunas consideraciones conceptuales relativas a procesos caloríficos y/o de trabajo, así como de operaciones con dichos procesos.

1º, se introduce el término “ P_W ” para denotar la clase de equivalencia de R_2 (relación de equivalencia introducida en la sección 1.2.3) caracterizada por tener como elementos todos aquellos procesos puramente de trabajo de cantidad igual a cierto valor predeterminado de W . También se introduce el término “ P_Q ” para introducir la clase de equivalencia de procesos relativa a una determinada relación de equivalencia afín a R_2 caracterizada por tener como elementos todos aquellos procesos puramente caloríficos de cantidad igual a cierto valor predeterminado de Q .

A continuación se introducen dos operaciones con clases de equivalencia del conjunto unión de las clases P_W con el de las clases P_Q .

1ª operación en el conjunto unión de las clases P_W con el de las clases P_Q :

Para introducir la primera de tales operaciones, se introduce la misma para clases de equivalencia P_Q , luego para clases de equivalencia P_W y luego para clases de equivalencia que puedan ser P_Q o P_W .

Sea P_{Q1} una clase de equivalencia de las antedichas P_Q . Sea P_{Q2} otra clase de equivalencia de las antedichas P_Q . $P_{Q1} + P_{Q2}$ es la clase de procesos que se obtienen por concatenación de un proceso de P_{Q1} con un proceso de P_{Q2} tras haberse desarrollado P_{Q1} .

Similarmente se define el proceso $P_{W1} + P_{W2}$, y también se definen de manera similar las clases $P_W + P_Q$ y $P_Q + P_W$.

2ª operación entre procesos de trabajo y/o calor:

Sea P_Q una clase de equivalencia de procesos puramente caloríficos. Sea P_W una clase de equivalencia de procesos puramente de trabajo. La clase $P_Q \oplus P_W$ es la clase de todos los procesos que se obtienen yuxtaponiendo de alguna manera uno de P_Q con otro de P_W , con la condición de que la yuxtaposición sea entre procesos desarrollados entre unos mismos estados termodinámicos.

Una concatenación puede considerarse como un determinado tipo de yuxtaposición que en este ensayo se denota con el símbolo \oplus . Una yuxtaposición \oplus de dos procesos puede

ser el precisamente el resultado de desarrollar simultáneamente los dos, también puede ser equivalente a una determinada concatenación, o puede ser equivalente a algo ‘intermedio’ entre yuxtaposición simultánea y concatenación. A partir de la yuxtaposición de procesos se puede definir la yuxtaposición de clases: $P_W \oplus P_Q$, $P_{Q1} \oplus P_{Q2}$ y $P_{W1} \oplus P_{W2}$.

Puede vislumbrarse de manera relativamente directa que

- Para toda clase P_Q existen al menos dos clases P_{Q1} y P_{Q2} tales que $P_Q = P_{Q1} \oplus P_{Q2}$.
- Para toda clase P_W existen al menos dos clases P_{W1} y P_{W2} tales que se cumple que $P_W = P_{W1} \oplus P_{W2}$.
- Siempre se cumple $P_W \oplus P_Q = P_Q \oplus P_W$, pero la operación de concatenación no es conmutativa en general, es decir, $P_Q + P_W \neq P_W + P_Q$.

■ Si se yuxtaponen p veces varios procesos de P_Q (p : número natural), entonces se genera la clase $\bigoplus_{i=1}^{i=p} P_Q$, que por definición es $p \cdot P_Q$. Similarmente se define la clase $p \cdot P_W$ dada una clase P_W .

Por las propiedades de los procesos caloríficos, a $p \cdot P_Q$ le corresponde la cantidad $p \cdot Q$; dadas las propiedades de los procesos de trabajo, a $p \cdot P_W$ le corresponde la cantidad $p \cdot W$.

Dado que para toda clase P_Q existen al menos dos clases P_{Q1} y P_{Q2} tales que se cumple $P_Q = P_{Q1} \oplus P_{Q2}$, puede definirse el proceso $q \cdot P_Q$, donde q es un número fraccionario del tipo $1/p$ donde p es un número natural mayor que 1, tal que $\bigoplus_{i=1}^{i=p} (q \cdot P_Q) = P_Q$. De manera similar se define $q \cdot P_W$. Corresponde a $q \cdot P_Q$ la cantidad $q \cdot Q$, y a $q \cdot P_W$ la cantidad $q \cdot W$.

Para el caso en que r y r' son números reales cualesquiera, las operaciones introducidas anteriormente son un núcleo del que derivar la introducción de las operaciones $r \cdot P_Q$ y $r' \cdot P_W$. La cantidad de $r \cdot P_Q$ es $r \cdot Q$, y la cantidad de $r' \cdot P_W$ es $r' \cdot W$.

Como es de esperar en principio, en el conjunto de los procesos puramente caloríficos puede determinarse un proceso P_{Qu} unidad tal que para todo P_Q se cumple $P_Q = r \cdot P_{Qu}$, siendo r un número real que depende de P_Q y P_{Qu} . Similarmente, en el conjunto de los procesos sólo de trabajo puede determinarse un proceso P_{Wu} unidad tal que para todo P_W se cumple la igualdad $P_W = r' \cdot P_{Wu}$, siendo r' un número real dependiente de P_Q y P_{Qu} .

He aquí a continuación un enunciado logizado del Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo implementando notación conjuntista (PQW):

■ $\exists k \in R$ tal que son empíricamente equivalentes las siguientes proposiciones:

- \forall proceso de una clase P_Q existe otro de una clase P_W tal que
 - conecta un mismo par de estados termodinámicos conectables⁶³ por P_Q .
 - $Q = k \cdot W$, siendo Q la cantidad de calor asociada a todo proceso de la clase P_Q (con Q determinada según la metrización prefijada para procesos caloríficos), y siendo W la cantidad de trabajo asociada a la clase P_W (con W determinada según la metrización propia prefijada para procesos de trabajo).**
- Para todo proceso de la clase $P_{W'}$ existe otro de una clase $P_{Q'}$ tal que
 - conecta un mismo par de estados conectables por el $P_{W'}$.
 - $Q' = k \cdot W'$, siendo Q' la cantidad de calor asociada a todo proceso de la clase $P_{Q'}$ (con Q' determinada según la metrización prefijada para procesos caloríficos), y siendo W' la cantidad de trabajo asociada a la clase $P_{W'}$ (con W' determinada según la metrización propia prefijada para procesos de trabajo).**

⁶³Al hacer referencia a estados termodinámicos conectables por procesos de trabajo W o de calor Q implícitamente se hace referencia a estados físicos determinados con parámetros físicos con los que puedan determinarse procesos de trabajo W o de calor Q ; de lo contrario, no sería posible determinar si unos estados físicos son o no conectables por procesos de trabajo y/o calor, y, por ende, carecería de sentido el propio enunciado logizado de PQW .

3) Si P^* es una clase de procesos puramente caloríficos o de trabajo, para todo proceso de la clase $P^* \oplus P_Q$, existe otro de la clase $P^* \oplus P_W$ tal que conecta un mismo par de estados conectables por el 1º, y viceversa, para todo proceso de la clase $P^* \oplus P_W$ existe otro de la clase $P^* \oplus P_Q$ tal que conecta un mismo par de estados conectable por el 1º.

4) Si P^* es una clase de procesos puramente caloríficos o de trabajo, para todo proceso de la clase $P^* \oplus P_Q$, existe otro de la clase $P^* \oplus P_{W'}$ tal que conecta un mismo par de estados conectables por el 1º, y viceversa, para todo proceso de la clase $P^* \oplus P_{W'}$ existe otro de la clase $P^* \oplus P_{Q'}$ tal que conecta un mismo par de estados conectable por el 1º.

■ Nota adjunta al enunciado logizado de PQW :

Los valores de W y Q pueden determinarse de manera que k resulte igual a 1.

■ Introducción en base a PQW de una relación de equivalencia entre clases $P_X \oplus P_Y$:

En rigor, a partir de PQW puede demostrarse, considerando las relaciones entre los números reales, que es de equivalencia la relación empírica entre clases $P_X \oplus P_Y$ asociada a la siguiente definición:

Sea P_{X1} una clase P_{Q1} o una clase P_{W1} ; sea P_{X2} una clase P_{Q2} o una P_{W2} . Se define la siguiente relación empírica:

Un $P_{X1} \oplus P_{X2}$ está relacionada con un $P'_{X1} \oplus P'_{X2}$ si para todo proceso de $P_{X1} \oplus P_{X2} \exists$ un $P'_{X1} \oplus P'_{X2}$ tal que conecta los mismos estados e_i, e_f conectados por el 1º.

■ Aplicando PQW puede demostrarse que si $P_{X1} \oplus P_{X2}$ está relacionada con otra clase $P'_{X1} \oplus P'_{X2}$, para todo proceso de $P'_{X1} \oplus P'_{X2}$ existe un proceso de $P_{X1} \oplus P_{X2}$ tal que conecta el mismo par de estados (e'_i, e'_f) conectado por el primero⁶⁴. Es decir, aplicando PQW puede demostrarse que si $P_{X1} \oplus P_{X2}$ está relacionada con otra clase $P'_{X1} \oplus P'_{X2}$, $P'_{X1} \oplus P'_{X2}$ está relacionado con $P_{X1} \oplus P_{X2}$. En definitiva, aplicando PQW puede demostrarse que es de equivalencia la relación definida para clases $P_X \oplus P_Y$.

Dado que toda clase P_Q es tal que $P_Q = P_{Q1} \oplus P_{Q2}$ y que toda clase P_W es tal que se cumple $P_W = P_{W1} \oplus P_{W2}$, se deriva la relación de equivalencia entre clases P_Q y clases P_W a partir de la relación de equivalencia entre $P_{Q1} \oplus P_{Q2}$ y $P_{W1} \oplus P_{W2}$.

■ Corolario 0 de PQW :

Por otra parte, también puede demostrarse que si dos clases P_Q y P_W son equivalentes, para todo proceso de P_Q existe al menos un proceso de la clase P_W^{-1} (la clase de los procesos que se obtienen invirtiendo los procesos de P_W) tal que el 1º concatenado con el 2º constituyen un ciclo, un proceso que empieza y acaba en el mismo estado (recordar que todos los procesos de trabajo son invertibles, incluso en mecánica relativista).

■ Sin embargo, con sólo PQW no es posible demostrar la inversa de este corolario 0, es decir, que si para todo proceso de P_Q existe un proceso cualquiera de P_W^{-1} tal que concatenados constituyen un ciclo, P_Q y P_W son equivalentes.

Al respecto de este corolario, para lo que sigue es importante señalar que la cantidad asociada a P_W^{-1} es igual, considerando el actual convenio de signos para calores y trabajos, al trabajo de la fuerza mecánica que realiza el sistema sobre el entorno, de manera que si ese valor es positivo significa que el sistema efectúa trabajo sobre su entorno.

■ **Proposiciones asociadas a PQW**

Una vez establecido con detalle PQW , e indicada la relación de equivalencia entre procesos de calor y/o trabajo inherente a PQW , se procede a la exposición de una concatenación lógica de proposiciones lógicas, en pos de construir la magnitud E de energía termodinámica en Clausius (o energía interna E en Clausius).

■ **Proposición 0.0:**

a) P_{Qu} es equivalente a P_{Qu} .

⁶⁴Para ello considerar especialmente el punto 1.2 del enunciado PQW aprovechando que es de equivalencia la relación de igualdad entre números reales.

b) P_{Wu} es equivalente a P_{Wu} .

Proposición 0.1:

P_{Qu} es equivalente a P_{Wu} .

Justificación de la proposición 0.1:

Todo proceso de una clase P_Q puede concebirse como proceso conformado de procesos caloríficos unidad de una clase P_{Qu} ; todo proceso de una clases P_W puede concebirse como proceso conformado de procesos de trabajo unidad de una clase P_{Wu} .

En principio, si para todo proceso de P_{Qu} no existiese un proceso de P_{Wu} que conecte los mismos estados conectados P_{Qu} , lo aseverado en el párrafo anterior conllevaría concluir que P_{QW} no tendría sentido (y es que de entrada se supone que todo procesos de trabajo y/o de calor es concatenación de procesos P_{Qu} y/o P_{Wu}), cuando que se sabe empíricamente que es verdadero. Por incurrir en absurdo se admite que P_{Qu} y P_{Wu} son equivalentes.

Proposición 0.2:

Sea Ω_{P_x} el conjunto de pares (e_i, e_f) de estados termodinámicos tales que son conectables por al menos un proceso de una clase P_x . Sea Ω_{P_y} el conjunto de pares (e_i, e_f) de estados termodinámicos tales que son conectables por al menos un proceso de una clase P_y . Si P_x no es equivalente a P_y , entonces se cumple $\Omega_{P_x} \cap \Omega_{P_y} = \emptyset$.

Demostración de la proposición 0.2.:

La demostración que se presenta a continuación es por reducción al absurdo, y se establece tomando como válidos P_{QW} y la restricción del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* al contexto de las máquinas térmicas cíclicas.

Supóngase que existen dos clases P_x y P_y no equivalentes tales que existe un proceso de P_x que conecta un mismo par de estados que también son conectados por un determinado proceso de P_y . Dado que no son equivalentes, por P_{QW} resulta que la cantidad de trabajo o calor correspondiente a P_x ha de ser diferente a la cantidad de calor o trabajo correspondiente a P_y (se ha supuesto implícitamente que se han ajustado las metrificaciones para que $k = 1$). Así, si dos procesos de dos clases no equivalentes pudieran conectar un mismo par de estados, podría conseguirse un proceso cíclico que resulte en la aparición de cierta cantidad de trabajo o de calor que no estaba al principio en el Universo. Pero esto contraviene el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* constreñido al contexto de las máquinas térmicas cíclicas. Por tanto, se ha de cumplir $\Omega_{P_x} \cap \Omega_{P_y} = \emptyset$.

Nota referente a la proposición 0.2:

La proposición 0.2 no se puede inferir sólo de P_{QW} , pues su inferencia también requiere el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especia*.

Corolario de la proposición 0.2:

Considerando además la condición 3 de P_{QW} , resulta que si una clase $P_{X1} \oplus P_{X2}$ no es equivalente a una clase $P_{Y1} \oplus P_{Y2}$, entonces $\Omega_{P_{X1} \oplus P_{X2}} \cap \Omega_{P_{Y1} \oplus P_{Y2}} = \emptyset$.

Proposición I:

$\forall r \in R$, si P_Q es equivalente a P_W , entonces son equivalentes $r \cdot P_Q$ y $r \cdot P_W$.

Demostración de la proposición I:

A $r \cdot P_Q$ le corresponde la cantidad $r \cdot Q$; a $r \cdot P_W$ le corresponde la cantidad $r \cdot W$.

Dado que P_Q y P_W son equivalentes, por P_{QW} se cumple $Q = W$. Dado que $Q = W$, se cumple $r \cdot Q = r \cdot W$. Dado que $r \cdot Q = r \cdot W$, por P_{QW} se cumple entonces que $r \cdot P_Q$ equivale a $r \cdot P_W$ (como se quería demostrar).

Corolario de la proposición I:

Que P_{Qu} es equivalente a P_{Wu} (proposición 0.1) implica $r \cdot P_{Qu}$ y $r \cdot P_{Wu}$ son equivalentes.

Proposición II:

$Q = W' + Q' \Leftrightarrow P_Q$ es equivalente a $P_W' \oplus P_Q'$.

Demostración de la proposición II:

La demostración de la *proposición II* se expone en tres partes.

■1ª parte de la demostración de la *proposición II*:

Demostración de que $Q = W' + Q' \Rightarrow P_Q$ es equivalente a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$:

Para todo Q se cumple $Q = (Q - Q') + Q'$.

Denomínese Q_1 a $(Q - Q')$ y Q_2 a Q' . Entonces, para todo Q se cumple $Q = Q_1 + Q_2$.

Por otra parte, $P_Q = P_{Q_1} \oplus P_{Q_2}$, donde P_{Q_1} es la clase de procesos caloríficos de cantidad Q_1 , y P_{Q_2} es la clase de procesos caloríficos de cantidad Q_2 . También se cumple tanto que $P_{Q_1} = Q_1 \cdot P_{Q_u}$ como que $P_{Q_2} = Q_2 \cdot P_{Q_u}$; además, P_{Q_u} es equivalente a P_{W_u} (por la *proposición 0.1*). Como P_{Q_u} equivale a P_{W_u} , por la *proposición I* se cumple $Q_1 \cdot P_{Q_u}$ equivale a $Q_1 \cdot P_{W_u}$.

Seguidamente, si $Q_1 \cdot P_{Q_u}$ equivale a $Q_1 \cdot P_{W_u}$, de P_{QW} se colige que son equivalentes $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{Q_u}$ y $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{W_u}$ (ver condición 3 de P_{QW}).

Dado que $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{Q_u} = (Q_1 + Q_2) \cdot P_{Q_u} = Q \cdot P_{Q_u}$, se colige del párrafo anterior (en el que está la conclusión de que son equivalentes $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{Q_u}$ y $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{W_u}$) que son equivalentes $Q \cdot P_{Q_u}$ y $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{W_u}$. Si se define $W' \equiv Q_1$, lo anterior implica que $Q \cdot P_{Q_u}$ y $Q_2 \cdot P_{Q_u} \oplus Q_1 \cdot P_{W_u}$ son equivalentes, es decir, son equivalentes P_Q y $P_{Q_2} \oplus P_{W'}$. Dado que $P_{Q_2} \oplus P_{W'} = P_{W'} \oplus P_{Q_2}$, se cumple que son equivalentes P_Q y $P_{W'} \oplus P_{Q_2}$. Dado que se cumple $Q_2 = Q'$, lo anterior implica que P_Q y $P_{W'} \oplus P_{Q'}$ son equivalentes. O sea, si se cumple $Q = W' + Q'$, son equivalentes P_Q y $P_{W'} \oplus P_{Q'}$ (como se quería demostrar).

■2ª parte de la demostración de la *proposición II*:

Demostración de que P_Q es equivalente a $P_{W'} \oplus P_{Q'} \Rightarrow Q = W' + Q'$.

Para todo Q se cumple $Q = (Q - Q') + Q'$.

Por otra parte, $P_Q = P_{(Q-Q')} \oplus P_{Q'}$, donde $P_{(Q-Q')}$ es la clase de procesos caloríficos de cantidad $(Q-Q')$, y P_Q es la clase de procesos caloríficos de cantidad Q . Así, si P_Q es equivalente a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$, $P_{(Q-Q')} \oplus P_{Q'}$ equivale a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$. Por P_{QW} , si $P_{(Q-Q')} \oplus P_{Q'}$ equivale a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$, entonces $P_{(Q-Q')}$ equivale a $P_{W'}$ (considerar la propiedad conmutativa de la operación \oplus). Dado P_{QW} , si $P_{(Q-Q')}$ equivale a $P_{W'}$, $Q - Q' = W'$. Dado que siempre se cumple $Q = Q - Q' + Q'$, se deduce finalmente que si P_Q es equivalente a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$, se cumple entonces $Q = W' + Q'$ (como se quería demostrar).

■3ª parte de la demostración de la *proposición II*:

Dado que se han demostrado $Q = W' + Q' \Rightarrow P_{W'} \oplus P_{Q'}$ y $P_{W'} \oplus P_{Q'} \Rightarrow Q = W' + Q'$, entonces se colige $Q = W' + Q' \Leftrightarrow P_{W'} \oplus P_{Q'}$ (como se quería demostrar).

■**Proposición III:**

$W + Q = W' + Q' \Leftrightarrow P_{W'} \oplus P_{Q'}$ es equivalente a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$.

Demostración de la *proposición III*:

Toda cantidad $W + Q$ puede considerarse numéricamente igual a una cantidad Q^* . Dada la *proposición II*, $W + Q = Q^* \Leftrightarrow P_{W'} \oplus P_{Q'}$ equivale a P_{Q^*} . Por otra parte, dado que se supone de entrada que $W + Q = W' + Q'$, por la transitividad de la igualdad entre números reales se puede decir entonces que

$$Q^* = W' + Q'$$

Por la *proposición II* se deduce entonces que P_{Q^*} equivale a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$. Dado que la relación entre clases $P_X \oplus P_Y$ es de equivalencia (se cumple la transitividad), se deduce entonces que $P_{W'} \oplus P_{Q'}$ equivale a $P_{W'} \oplus P_{Q'}$ (como se quería demostrar).

■Corolario de la *proposición III*:

Dada la *proposición III*, se deduce, para el caso particular en que $Q = 0$, lo siguiente:

$$W = W + 0 = W' + Q' \Leftrightarrow P_{W'} \oplus P_0 \text{ es equivalente a } P_{W'} \oplus P_{Q'}$$

Por tanto, se cumple $(W = W' + Q') \Leftrightarrow (P_{W'} \text{ es equivalente a } P_{W'} \oplus P_{Q'})$, puesto que además se cumple $P_{W'} \oplus P_0 = P_{W'}$.

Proposición IV:

Existe una función real E de estado (denominada función de *energía termodinámica* o *energía interna*), cuyo dominio es el conjunto de todos los estados termodinámicos e , tal que para cualquier par $((e_i, e_f), (e'_i, e'_f))$ se cumple que son equivalentes las siguientes aseveraciones:

- $E(e_f) - E(e_i) = E(e'_f) - E(e'_i)$
- Un proceso P_1 conecta un par de estados e_i, e_f , y un proceso P_2 conecta un par de estados e'_i, e'_f ; P_1 y P_2 pertenecen respectivamente a clases equivalentes entre sí $(P_{X1} \oplus P_{Y1})$ y $(P_{X2} \oplus P_{Y2})$ tales que $X1 + Y1 = E(e_f) - E(e_i)$ y $X2 + Y2 = E(e'_f) - E(e'_i)$.

Nota aclaratoria relativa a la proposición IV:

$X1, X2, Y1$ e $Y2$ son cantidades que indistintamente pueden ser de calor o de trabajo.

Demostración por construcción de la proposición IV:

Consideraciones previas:

Sea e_r un determinado estado de referencia. Se construye la función real E tal que

- $E(e_r)$ tiene un valor real único determinado.
- $E(e) - E(e_r)$ es igual a la cantidad asociada a la clase $P_{Q'} \oplus P_{W''}$ (siendo posible que $Q'' = 0$ o $W'' = 0$) a la que pertenece un determinado proceso termodinámico que conecta e_r con e .

De los mismos experimentos que confirmaron P_{QW} puede inferirse que cualquier par de estados termodinámicos (e_i, e_f) puede conectarse con algún proceso de calor y/o trabajo. Así, dado que a todo par de estados (e_r, e) le corresponde al menos un proceso de calor y/o trabajo, y dado que existe por construcción un valor de $E(e_r)$, entonces existe un valor $E(e)$ para cualquier estado termodinámico posible. Dado que $E(e_r)$ tiene valor único y que todas las clases $P_{Q'} \oplus P_{W''}$ tienen una determinada cantidad, $E(e)$ existe y tiene valor único.

Para demostrar la equivalencia asociada a la *proposición IV* se demuestra tanto la implicación directa como su inversa.

Demostración de que si para E se cumple a), entonces se cumple b):

Sea un par de pares de estados termodinámicos cualesquiera (e_i, e_f) y (e'_i, e'_f)

Dado que E es una función real se cumplen de entrada estas dos igualdades:

$$E(e_f) - E(e_i) = (E(e_f) - E(e_r)) - (E(e_i) - E(e_r)) \text{ y}$$

$$E(e'_f) - E(e'_i) = (E(e'_f) - E(e_r)) - (E(e'_i) - E(e_r))$$

■ Dadas las propiedades de los procesos de calor y/o de trabajo, y apoyándose en la figura 3 (en la que figuran los significados de P_{QW1} , P_{QW2} , P_{QW} , P'_{QW1} , P'_{QW2} y P'_{QW}), si el proceso de calor y/o trabajo que partiendo de e_r determina $E(e_i)$ pertenece a P_{QW1} , y el que partiendo de e_r determina $E(e_f)$ pertenece a P_{QW2} , el proceso que conecta e_i con e_f pertenece a la clase P_{QW} tal que $P_{QW2} = P_{QW1} \oplus P_{QW}$ (ver figura 3). Dadas las propiedades de los procesos de calor y/o de trabajo, si un proceso de calor y/o trabajo que determina $E(e'_i)$ pertenece a P'_{QW1} , y el que determina $E(e'_f)$ pertenece a P'_{QW2} , el proceso que conecta e_r con e'_f pertenece a la clase P'_{QW} tal que $P'_{QW2} = P'_{QW1} \oplus P'_{QW}$ (ver figura 3).

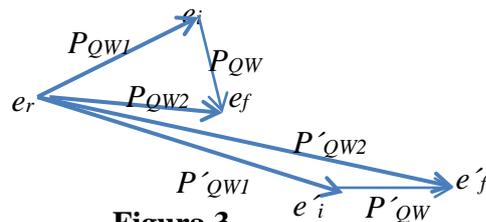


Figura 3

Dadas las propiedades de los procesos de calor y/o trabajo, a $P_{QW} \oplus P_{Q'W'}$ le corresponde una cantidad $Q_1 + W_1 + Q + W$, y a $P'_{QW} \oplus P'_{Q'W'}$ la suma $Q'_1 + W'_1 + Q' + W'$.

Dadas las propiedades de los procesos de calor y/o trabajo, para todo proceso de calor y/o trabajo de P_{QW} se cumplirá $Q_2 + W_2 = Q_1 + W_1 + Q + W$. Dadas las mismas propiedades, para todo proceso de calor y/o trabajo de P'_{QW} se cumplirá la siguiente igualdad: $Q'_2 + W'_2 = Q'_1 + W'_1 + Q' + W'$.

Así, resulta que $Q' + W' = Q'_2 + W'_2 - (Q'_1 + W'_1)$ y $Q + W = Q_2 + W_2 - (Q_1 + W_1)$. Dado este resultado, dada la definición de la función E , y dado que para todo par (e, e') de estados termodinámicos existe un proceso de calor y/o trabajo que los conecta, se colige entonces que

$$\begin{aligned} Q' + W' &= (E(e'_f) - E(e_r)) - (E(e'_i) - E(e_r)) = E(e'_f) - E(e'_i), \\ Q + W &= (E(e_f) - E(e_r)) - (E(e_i) - E(e_r)) = E(e_f) - E(e_i) \end{aligned}$$

Dadas las dos anteriores igualdades (y las propiedades de las operaciones aritméticas básicas), si se cumple $E(e_f) - E(e_i) = E(e'_f) - E(e'_i)$, entonces $Q + W = Q' + W'$. Dada esta igualdad, por la *proposición III* P_{QW} equivale a $P'_{Q'W'}$ si $E(e_f) - E(e_i) = E(e'_f) - E(e'_i)$, siendo P_{QW} una clase a la que pertenece un proceso que conecta e_i con e_f , y siendo $P'_{Q'W'}$ una clase a la que pertenece un proceso que conecta e'_i con e'_f . Además, también resulta, por lo expuesto en esta demostración, que $Q + W = E(e_f) - E(e_i)$ y $Q' + W' = E(e'_f) - E(e'_i)$.

La función E señalada se ha construido en base a un subconjunto de los procesos termodinámicos, por lo que hasta ahora la argumentación se ha referido ha dicho subconjunto de procesos. Por tanto, lo demostrado hasta ahora no es completo. Para llegar a una conclusión que concierna a todos los procesos termodinámicos físicamente posibles considérese que por la *proposición 0.2* no es posible que existan dos procesos que conecten un mismo par (e_r, e) que además pertenezcan a clases no equivalentes. Esto es, dos procesos que conecten un mismo par de estados e_r, e han de pertenecer a clases equivalentes, lo cual, por la *proposición III*, implica que respectivamente pertenecen a clases que tienen asociadas cantidades iguales.

Así, para todo conjunto alternativo de procesos termodinámicos (al correspondiente a los procesos considerados en la construcción de la función E) que respectivamente conectan e_r con e_i , e_r con e_f , e_r con e'_i y e_r con e'_f , puede concluirse, aprovechando lo razonado anteriormente, que $Q^* + W^* = Q + W$ y que $Q^{**} + W^{**} = Q' + W'$, donde $Q^* + W^*$ es cantidad asociada a un proceso alternativo cualquiera dado que conecte e_i con e_f , y $Q^{**} + W^{**}$ es cantidad asociada a otro proceso alternativo cualquiera dado que conecte e'_i con e'_f .

Por otra parte, de $Q + W = E(e_f) - E(e_i)$ y $Q' + W' = E(e'_f) - E(e'_i)$, se concluye que para dichos procesos alternativos $Q^* + W^* = E(e_f) - E(e_i)$ y $Q^{**} + W^{**} = E(e'_f) - E(e'_i)$.

Por tanto, se concluye lo siguiente:

Si $E(e_f) - E(e_i) = E(e'_f) - E(e'_i)$ (condición *a*), se cumple lo siguiente (condición *b*):

Un proceso P_1 conecta un par de estados e_i, e_f y un proceso P_2 conecta un par de estados e'_i, e'_f , P_1 y P_2 pertenecen respectivamente a clases equivalentes entre sí ($P_{X1} \oplus P_{Y1}$) y ($P_{X2} \oplus P_{Y2}$) tales que $X1 + Y1 = E(e_f) - E(e_i)$ y $X2 + Y2 = E(e'_f) - E(e'_i)$ (*Quod erat demonstrandum*).

Demostración de que se cumple *b*) entonces para E se cumple *a*):

Sea un proceso P_1 de $P_Q \oplus P_W$ que conecta un par de estados e_i, e_f , sea un proceso P_2 de $P'_{Q'} \oplus P'_{W'}$ que conecte un par de estados e'_i, e'_f . Si se supone que se cumple *b*), P_{QW} y $P'_{Q'W'}$ son equivalentes entre sí y $Q + W = E(e_f) - E(e_i)$ y $Q' + W' = E(e'_f) - E(e'_i)$. Por la *proposición*

III, se cumple $Q+W = Q'+W'$. Con que $Q'+W' = E(e'f)-E(e'i)$ y $Q+W = E(e_f)-E(e_i)$, se cumple entonces $E(e'f)-E(e'i) = E(e_f)-E(e_i)$. Por tanto, si P_{QW} equivale a $P'_{Q'W'}$, se cumple $E(e'f)-E(e'i) = E(e_f)-E(e_i)$ (*Quod erat demonstrandum*).

■ Demostrada la implicación directa de la *proposición IV* (que es una proposición bicondicional), así como su inversa, queda demostrada la *proposición IV*.

Corolario I de la *proposición IV*:

Sea un par cualquiera (e_i, e_f) de estados termodinámicos. $E(e_f) - E(e_i) = \Delta E$ si y sólo si cualquier proceso termodinámico que conecte e_i con e_f pertenece a una clase cuya cantidad asociada es igual a ΔE .

Corolario II de la *proposición IV*:

$E(e_f) - E(e_i) = 0$ si y sólo si cualquier proceso termodinámico que conecte e_i con e_f pertenece a una clase de cuya cantidad asociada es nula.

Interpretación física del corolario II de la *proposición IV*:

Dado el corolario II de la *proposición IV*, que es una proposición bicondicional, se deduce lo siguiente:

Si cualquier proceso termodinámico que conecte e_i con e_f pertenece a una clase de cuya cantidad asociada es nula, $E(e_f) - E(e_i) = 0$. Es decir, si no hay interacción calorífica y/o de trabajo entre sistema y entorno, la energía termodinámica E se conserva ($\Delta E = 0$). **Así, la interpretación física del implicación recíproca del bicondicional del corolario II (de la *proposición IV*) consiste precisamente en la tradicional 1ª Ley de la Termodinámica.**

3.3. **Recapitulación sobre la reconstrucción de E en el contexto clausiano**

En 1^{er} lugar, se señala que los estados sistémicos termodinámicos e referidos en la sección anterior se determinan con parámetros sistémicos que permitan determinar procesos de trabajo y/o calor en el desarrollo de las interacciones sistema-entorno. Esto se ha de tener en cuenta so pena de incurrir en afirmaciones sin correlato termodinámico.

En 2^o lugar, en la construcción de la función E está implícito PQW como necesario principio empírico para construir una función de estado E para determinar si dos procesos son equivalentes (en lo que respecta a la relación de equivalencia cuyo dominio son los procesos de trabajo y/o calor).

En 3^{er} lugar, de la sección anterior, especialmente en lo concerniente a la demostración de la *proposición IV* que aparece en la misma, puede vislumbrarse que las propiedades fundamentales de la función E se deducen tanto de PQW como del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* y la propia definición por construcción de E .

En 4^o lugar, del contenido de la anterior sección se pueden deducir en general ciertas relaciones lógico-conceptuales en relación al concepto de E como magnitud, que se han de considerar para lo que sigue de este capítulo. De este conjunto de relaciones se destaca en esta sección unas de especial interés teórico que aparecen reflejadas el diagrama 1 de la página siguiente.

En el diagrama 1 está reflejado que la conservatividad de E conlleva el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* y PQW (ver subrecuadro 3.1. del diagrama 2) entendiéndose a la idea aplicada en la génesis de la magnitud E ; ahora bien, con este conjunto de concepciones no quedan acaparadas todas las concepciones implicadas en la magnitud E y en su propia construcción (hasta el punto de que es insuficiente para determinar un valor cualquiera de ΔE conociendo la variación de estado de e_i a e_f).

Por otra parte, en el diagrama 1 también está reflejado que el que E sea función de estado $E(e)$, junto con que ΔE se determina con una determinada función compuesta $f(Q(Pe), W(Pe))$ (donde Pe es función que genera un proceso a partir de un estado e), conllevan PQW y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*.

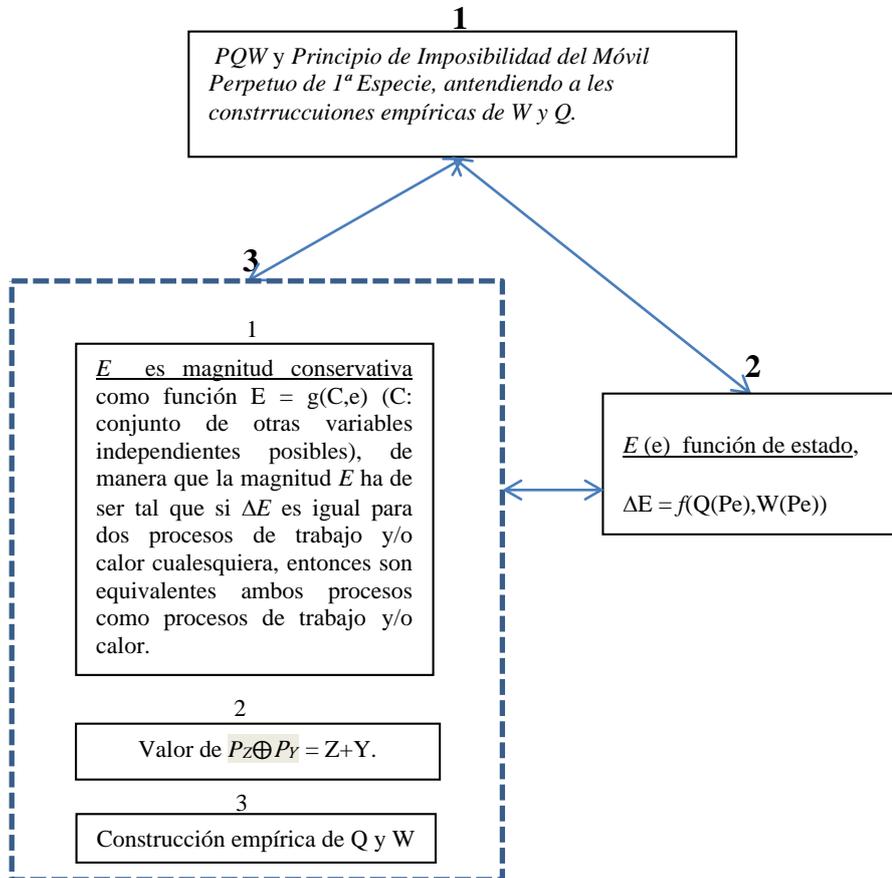


DIAGRAMA 1

El contenido del recuadro 3.1. conlleva PQW y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* en el contexto de constituir lo siguiente: una magnitud E que como función es tal que si ΔE es igual para dos procesos de trabajo y/o calor cualesquiera, entonces son equivalentes ambos procesos como procesos de trabajo y/o calor. Que esto es así está en consonancia con que del corolario II de la mencionada proposición IV se deduce que E es conservativa. Dado que el corolario II no es equivalente a la proposición IV, queda claro que de la conservatividad de E no se pueden deducir todas las propiedades de E ; ahora bien, si se interpreta dicho corolario, se vislumbra que no sería válido si no lo fuera el Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie, aunque para concluir dicho corolario se ha de considerar también la propia definición de E .

Por otra parte, en el diagrama 2 anterior está reflejado que de PQW y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* se llega, por una parte, a que E es función de estado, junto con otras propiedades. Para vislumbrar esto puede acudir, por ejemplo, a *University Chemistry* (Bruce Mahan, 1975), una obra en la que se demuestra que E es función de estado precisamente por dicho principio de imposibilidad junto con la manera con que se calcula ΔE (en base a cálculos de trabajo y/o calor, y aplicando PQW). Esto

contrasta con el hecho de que para concluir la conservatividad de E no es necesario acudir a la forma de calcular ΔE .

Así, del diagrama anterior se vislumbra que la propiedad de ser E función de estado acapara el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, el cálculo de ΔE en relación a Q y W como magnitudes cuyos valores se determinan considerando procesos como sucesiones de estados e termodinámicos; a la vez, del mismo diagrama también se vislumbra que la conservatividad de E acapara el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, pero no el cálculo de E en general.

3.4. E como función de estado frente a E como magnitud conservativa

Dada la construcción establecida de la magnitud E , y dado PQW , se deduce, como ya se ha expuesto anteriormente, que es unívoco el valor de $E(e)$ para todo estado termodinámico e . Esto implica que al conectar dos estados termodinámicos desarrollando algún proceso termodinámico el valor final de E no depende del proceso seguido sino exclusivamente del par de estados inicial y final. En el cumplimiento de esta propiedad consiste precisamente que E sea función de estado.

Puede vislumbrarse de manera relativamente directa que E sea función de estado equivale a que para todo par de estados (e_1, e_2) se cumple que si $E(e_1) \neq E(e_2)$, $e_1 \neq e_2$; esto es, a cada estado sistémico e la corresponde siempre un valor de energía y sólo uno.

Existe confusión inducida por parte de la bibliografía al respecto del concepto de E como función de estado, ya que hay obras en las que se presenta como íntimamente relacionadas la idea de E como función de estado (algo deducible sólo de PQW sin necesidad de recurrir a la *proposición 0.2*) y la de E como magnitud conservativa. Dado esto, conviene desarrollar clarificaciones al respecto.

Hay manuales de física-química relativamente ambiguos en aspectos teóricos termodinámicos. Esta relativa ambigüedad puede llevar a equívocos teóricos importantes, especialmente porque en las mismas aparecen íntimamente relacionadas la propiedad de E de ser función de estado y la propiedad de E de ser magnitud conservativa. Aparecen tan íntimamente relacionadas que en ocasiones incluso puede parecer que entre ellas hay relación de consecuencia. Al respecto cabe destacar una obra estándar de física química, de Díaz Peña⁶⁵ y Roig Muntaner como coautores, cuya lectura muy bien puede inducir a pensar que efectivamente se da relación de consecuencia entre ambas propiedades antedichas. Más adelante se analizará al respecto con cierto detenimiento el fragmento concreto de dicha obra a considerar.

Con tal de aclarar ideas al respecto, previamente se dilucidará si en ciertos casos en verdad hay relación de consecuencia entre que E sea función de estado y que E sea conservativa en sistemas aislados.

3.4.1. ► ¿Es E una magnitud conservativa como consecuencia de ser función de estado aditiva? ◀

De entrada, si nos limitamos al caso de los sistemas simples⁶⁶ aislados, puede deducirse directamente sin más que sí hay una relación de consecuencia entre ser función de estado y ser magnitud conservativa. Para que un sistema simple desarrolle cambio de estado es necesario que no esté aislado de las influencias externas; así, si un sistema es simple, es decir, sin constituyentes, entonces no puede cambiar de estado si no es por interacción con su entorno. Si el sistema no interacciona con su entorno (es decir, es un sistema aislado), entonces no cambia de estado. Dado que se supone que E es función de estado y el estado

⁶⁵Díaz Peña, M., Roig Muntaner, A., *Física y química I* (ver detalles bibliográficos en bibliografía).

⁶⁶Por sistema simple se ha de entender aquí un sistema cuyas propiedades macroscópicas (incluidas las termodinámicas) son espacialmente uniformes.

no puede cambiar en el caso considerado, el valor de E no puede cambiar en el caso considerado, es decir, para sistemas simples aislados se conserva el valor de E .

Refirámonos ahora a sistemas compuestos aislados Σ formados por dos subsistemas Σ_1 y Σ_2 . Sea e_{Σ} el estado inicial de Σ , y $e_{\Sigma'}$ el estado final de Σ . Sea e_{Σ_1i} el estado inicial de Σ_1 y sea e_{Σ_2i} el estado inicial de Σ_2 . La energía correspondiente a e_{Σ_1i} será $E(e_{\Sigma_1i})$; la energía correspondiente a e_{Σ_2i} será $E(e_{\Sigma_2i})$, etc.

Si E es función de estado, ocurrirá que al conjunto de todos los estados posibles le corresponderá un único conjunto de valores de energía y la correspondencia entre ambos conjuntos ha de ser una aplicación (que, a su vez, en principio puede constituir una inyección o bien una sobreyección o bien una biyección).

Ahora bien, que sea una aplicación la correspondencia entre el conjunto de estados de un sistema y el conjunto de posibles valores de E no implica que se conserve E . Dado que, en el caso de que la correspondencia sea una aplicación, en principio el recorrido de la función E será siempre un subconjunto de los números reales, siempre será lógicamente lícito considerar como posible una aplicación (entre el conjunto de estados termodinámicos físicamente posibles y el conjunto de los números reales) tal que al menos un par (e, e') , de estados conectables de Σ sea tal que se cumpla $E(e) \neq E(e')$. Así, con la sola condición de que E es función de estado no es posible determinar que haya conservación de E si el sistema es compuesto: habrá que analizar si añadiendo otras premisas a considerar como válidas se puede limitar el número de posibles aplicaciones (entre los susodichos conjuntos) de manera que sólo sean posibles las aplicaciones tales que para todo par (e, e') de estados de Σ se cumpla $E(e) = E(e')$.

El hecho de que un sistema esté aislado se traduce en que no dependen de los estados del entorno los estados posibles del mismo durante un proceso cualquiera que lo afecte, pero la propia condición de aislamiento por sí misma no acota los posibles recorridos de las susodichas posibles aplicaciones a considerar *a priori*.

Ahora bien, la aditividad (o extensividad) de la función E sí que *a priori* puede afectar a los recorridos de dichas aplicaciones (asociadas a un sistema compuesto aislado). La aditividad de E conlleva lo siguiente: dados tres estados e_{Σ} , e_{Σ_1} y e_{Σ_2} tales que $e_{\Sigma} = e_{\Sigma_1} \circ e_{\Sigma_2}$ (es decir, tales que el estado e_{Σ} resulta de la yuxtaposición empírica de un estado e_{Σ_1} de un sistema Σ_1 con un estado e_{Σ_2} de Σ_2), se ha de cumplir entonces $E(e_{\Sigma}) = E(e_{\Sigma_1}) + E(e_{\Sigma_2})$. Resulta que no todas las aplicaciones posibles consideradas satisfacen este requisito; en efecto, dado un par de estados $(e_{\Sigma}, e_{\Sigma'})$ conectados por al menos un proceso, la premisa de que E es aditiva conlleva que se ha de satisfacer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$E(e_{\Sigma}) = E(e_{\Sigma_1i}) + E(e_{\Sigma_2i}) \quad (1)$$

$$E(e_{\Sigma'}) = E(e_{\Sigma_1f}) + E(e_{\Sigma_2f}) \quad (2),$$

y resulta que no todas las aplicaciones posibles son compatibles con estas igualdades. Ahora bien, es infinito el conjunto de igualdades que relacionan $E(e_{\Sigma'})$ con $E(e_{\Sigma})$ compatibles con (1) y (2). Por ejemplo, compatible con (1) y (2) es el siguiente caso:

$$E(e_{\Sigma_1f}) = 3 \cdot E(e_{\Sigma_1i}); E(e_{\Sigma_2f}) = 3 \cdot E(e_{\Sigma_2i}); E(e_{\Sigma'}) = 3 \cdot E(e_{\Sigma}).$$

Generalizando, resulta que cualquier conjunto de igualdades de proporcionalidad tal que $E(e_{\Sigma_1f}) = c \cdot E(e_{\Sigma_1i})$, $E(e_{\Sigma_2f}) = c \cdot E(e_{\Sigma_2i})$ y $E(e_{\Sigma'}) = c \cdot E(e_{\Sigma})$ es compatible con las igualdades (1) y (2); y dado que hay infinitos posibles valores de c , hay infinitas relaciones entre $E(e_{\Sigma'})$ y $E(e_{\Sigma})$ compatibles con las igualdades (1) y (2).

Cuando $c = 1$ nos encontramos con que E se conserva, pero este caso es sólo uno posible de entre infinitos posibles compatibles con las condiciones dadas, por lo que no se puede decir que las premisas establecidas, o sea, E es función de estado y es aditiva, impliquen que E se conserve.

Así, queda establecido lo que en esta sección 3.3. se denomina *Metateorema 1*:

Metateorema 1:

Sean dos sistemas simples Σ_1 y Σ_2 no aislados que forman un supersistema Σ aislado.

Aunque se considere que E es función de estado aditiva (con estados definidos de manera arbitraria) no se desprende entonces que se conserve el valor del E del supersistema Σ aislado, esto es, no se desprende que, al pasar del estado e_{Σ_1} al estado e_{Σ_2} por un proceso arbitrario cualquiera, entonces se cumpla $E(e_{\Sigma_2}) = E(e_{\Sigma_1})$.

Ahora bien, podríase añadir una nueva premisa a las premisas de las que se deduce el *Metaeorema 1*: la metahipótesis de que hay determinismo. Con esta metahipótesis podría considerarse la posibilidad de que combinando el hecho de que E es función de estado aditiva pueda deducirse que E es magnitud conservativa para sistemas aislados en general.

La metahipótesis de determinismo consiste en lo siguiente:

Un estado e_{Σ_2} queda unívocamente determinado por la siguiente terna: las condiciones iniciales que atañan al sistema Σ , las condiciones iniciales que atañan al entorno del mismo, y el tiempo transcurrido entre el acaecimiento de las condiciones iniciales y el de las finales.

Dado que lo que ahora se considera son sistemas aislados, queda descartado que e_{Σ_2} dependa del entorno (por la premisa de que el sistema Σ está aislado). Así, quedará que e_{Σ_2} sólo dependerá de las condiciones iniciales del sistema y del tiempo transcurrido desde el instante correspondiente al acaecimiento de e_{Σ_1} . El que e_{Σ_2} dependa exclusivamente de unas determinadas condiciones iniciales conlleva una nueva acotación en los pares posibles (e, e') de estados del sistema, que viene determinada precisamente por las condiciones iniciales del sistema considerado; esto conlleva que haya estados inaccesibles desde e_{Σ_1} , ya que e_{Σ_1} constituye precisamente las condiciones iniciales a considerar del sistema. Así, si se supone cierta la premisa metateórica de determinismo respecto a los estados termodinámicos, ha de poderse hablar de dependencia $E(e_{\Sigma_2})$ con respecto a $E(e_{\Sigma_1})$, ya que E está inherentemente relacionado con los parámetros de estado termodinámico. Por tanto, aceptar dicha premisa metateórica implica aceptar que existe una relación legaliforme G entre $E(e_{\Sigma_2})$ y $E(e_{\Sigma_1})$.

Ahora bien, ¿cuál ha de ser la naturaleza de G para que pueda satisfacerse la pretensión de concluir que el *Principio de Conservación de la Energía* puede deducirse del hecho de que E es función de estado aditiva?

Lo primero a considerar es que G ha de ser un principio general, si se pretende que combinándolo con la propiedad de E de ser función de estado aditiva (para sistemas compuestos aislados) se concluya de manera general que E sea magnitud conservativa para sistemas aislados.

Por otra parte, si G fuese premisa que fuese suficiente para deducir el *Principio de Conservación de la Energía*, entonces no sería necesario combinar G con que E sea función de estado aditiva para sistemas compuestos aislados con tal de poder deducir el *Principio de Conservación de la Energía*. Esto es, para cumplimentar la pretensión dada es necesario que G sea ley general que por sí sola no pueda bastar para deducir el *Principio de Conservación de la Energía*. Dado que no existe en Termodinámica ningún conjunto de leyes generales por las que sea posible determinar la evolución termodinámica de un sistema partiendo de un conocido estado termodinámico inicial e_i , puede esperarse en principio que exista un G tal que por sí solo no puede dar lugar al Principio de Conservación de la Energía pero sí la combinación de G con que E sea función de estado.

Pero, por lo expuesto sobre la red de termodinámicas en el capítulo 1 de la parte 1, se llega a la conclusión de que una G con las características teóricas señaladas sólo puede ser una ley inherentemente relacionada con el *2º Principio de la Termodinámica* (puesto

que el 2º *Principio de la Termodinámica* es la otra ley completamente general⁶⁷ con contenido al margen del *Principio de Conservación de la Energía*). En efecto, por la propia construcción de la red, el 2º *Principio de la Termodinámica* es independiente del *Principio de Conservación de la Energía*. Pero se sabe que la versión entrópica del 2º *Principio de la Termodinámica* se consigue acudiendo en parte *PQW* (que subyace en la propiedad de que E sea función de estado aditiva), y se sabe que de la versión entrópica de dicho principio no se puede deducir el *Principio de Conservación de la Energía*. Por tanto, no es posible deducir que el *Principio de Conservación de la Energía* combinando una ley G posible (con las características señaladas) con el hecho de que E es función de estado aditiva.

Así, ni siquiera suponiendo un cierto determinismo en las evoluciones termodinámicas es lícito, en principio, deducir el *Principio de Conservación de la Energía* a partir del hecho de que E es función de estado aditiva.

3.4.2. ► Una pseudoargumentación de que E es conservativa si es función de estado aditiva ◀

No faltan manuales de Termodinámica que inducen la consideración de pseudoargumentaciones que desembocan en la conclusión de que E es conservativa partiendo de la premisa de que E es función de estado. A continuación se resalta un ejemplo de manual al respecto, que es un libro⁶⁸ de Díaz y Roig. En dicho libro aparece la siguiente frase:

“Como E es función de estado, si después de sufrir una transformación el sistema vuelve al estado inicial, $dE = 0$ (conservación de la energía).”

■ Este argumento consta de dos partes: en la 1ª se establece que en un proceso de ida y vuelta E no puede variar si es función de estado (es relativamente directo vislumbrar que esto es necesariamente cierto); la 2ª es escueta, tanto que el lector puede quedarse dubitativo sobre el significado de la misma, esto es, del significado del fragmento “ $dE = 0$ (conservación de la energía)”.

Pero, ¿con qué objetivo se escribiría “ $dE=0$ (conservación de la energía)”? Puede pensarse que escribiendo ello se pretendía demostrar que E se conserva por el hecho de ser función de estado; sin embargo, esta conclusión no es lícita (dado lo expuesto anteriormente) a no ser que nos restrinjamos explícitamente al dominio de los procesos cíclicos. En efecto, si nos atenemos al caso en el que el estado inicial del proceso es igual al estado final del mismo (proceso cíclico), entonces queda claro que si la energía es función de estado, la energía final ha de ser igual a la energía inicial. Por tanto, habría que pensar que en principio Díaz y Roig pretendieron afirmar, en realidad, que si la energía es función de estado, necesariamente ha de conservarse sea cual sea el proceso seguido. Pero cierto es que lo que en conjunto presentan en la citada obra está expuesto con ambigüedad suficiente como para que pueda incurrirse en considerar la aseveración antedicha como argumento de que E se conserva en general.

En cualquier caso, al considerar el *Metateorema 1* se concluye que la antedicha argumentación no se puede considerar para procesos no cíclicos a pesar de que, de hecho, no especificaran que se referían exclusivamente a procesos cíclicos.

3.4.3. ► Análisis sobre si la conservación de E implica que E es función de estado ◀

Lo que se considera ahora es la pregunta inversa a la planteada en la sección 3.3.1, es decir, la pregunta siguiente:

¿Si se conserva la energía, es la energía una función de estado?

⁶⁷El principio habría que hacer referencia a la 3ª Ley de la Termodinámica, pero, en realidad, esta ley rige lo que ocurre al acercarnos al cero absoluto.

⁶⁸Díaz Peña, M., Roig Muntaner, A. *Física y química I*, Alhambra Universidad, 1998.

La conclusión al respecto corresponde a lo que aquí se denomina *Metateorema 2* (de la sección 3.3.).

Metateorema 2: No hay relación de consecuencia entre el enunciado de que una magnitud sea función de estado (como la energía) y el enunciado de que la misma magnitud sea conservativa aditiva para un sistema aislado.

■ Veamos la demostración de esta afirmación considerando un contraejemplo.

Sea un sistema aislado Σ que puede estar en un estado $e_{\Sigma i}$ y en otro $e_{\Sigma f}$. Supongamos también que Σ está formado por dos subsistemas (el subsistema Σ_1 y el subsistema Σ_2 , no necesariamente aislados), entonces al estado $e_{\Sigma i}$ le corresponde el par $(e_{\Sigma_1 i}, e_{\Sigma_2 i})$ y al estado $e_{\Sigma f}$ el par $(e_{\Sigma_1 f}, e_{\Sigma_2 f})$. En virtud de la aditividad de la energía, $E(e_{\Sigma}) = E(e_{\Sigma_1}) + E(e_{\Sigma_2})$.

Consideremos dos procesos P y P' posibles diferentes para pasar de un mismo estado $e_{\Sigma i}$ (formado por un mismo par $(e_{\Sigma_1 i}, e_{\Sigma_2 i})$) a un mismo estado $e_{\Sigma f}$ (formado por un mismo par $(e_{\Sigma_1 f}, e_{\Sigma_2 f})$), entonces, en virtud de la conservación de la energía, se han de cumplir las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} E_P(e_{\Sigma i}) &= E_P(e_{\Sigma f}) = E_P(e_{\Sigma_1 f}) + E_P(e_{\Sigma_2 f}) \\ E_{P'}(e_{\Sigma i}) &= E_{P'}(e_{\Sigma f}) = E_{P'}(e_{\Sigma_1 f}) + E_{P'}(e_{\Sigma_2 f}) \end{aligned}$$

Para que se cumpla que E es función de estado es necesario que se cumpla

$$E_P(e_{\Sigma_2 i}) = E_{P'}(e_{\Sigma_2 f}) \quad (3)$$

Supóngase que, respectivamente para $e_{\Sigma i}$, $e_{\Sigma_1 i}$ y $e_{\Sigma_2 i}$, se cumple tanto $E(e_{\Sigma i}) = 8u$ como $E(e_{\Sigma_1 i}) = 3u$ y $E(e_{\Sigma_2 i}) = 5u$. Habiendo considerado la aditividad y la conservación de E , para las respectivas energías de los estados $e_{\Sigma_1 f}$ y $e_{\Sigma_2 f}$ se deduce, de las energías iniciales, que suman $8u$ $E(e_{\Sigma_1 f})$ y $E(e_{\Sigma_2 f})$.

Pasar del estado $e_{\Sigma i}$ al estado $e_{\Sigma f}$ puede realizarse desarrollando procesos diferentes. Por lo establecido, tan posible es un proceso P tal que $E(e_{\Sigma_1 i}) = 6u$ y $E(e_{\Sigma_2 i}) = 2u$ como un proceso P' tal que $E(e_{\Sigma_1 i}) = 1u$ y $E(e_{\Sigma_2 i}) = 7u$ (nótese que en estos dos casos se cumple $E(e_{\Sigma i}) = E(e_{\Sigma f}) = 8u$). Así, tomando como premisas tanto el *Principio de Conservación de la Energía* como la aditividad de E tan posible es $E(e_{\Sigma_2 f}) = 2u$ como que $E(e_{\Sigma_2 f}) = 7u$, con lo que la energía de Σ_2 puede depender del proceso seguido (en contradicción con (3), que ha de cumplirse en caso de que E sea función de estado). Por tanto, es posible que se dé el caso de que E no sea una función de estado a pesar de que sea conservativa para un sistema no aislado (como se quería demostrar).

3.4.4. ► **Recapitulación** ◀

Los metateoremas 1 y 2 respectivamente expuestos en las secciones 3.3.1. y 3.3.3. determinan finalmente que, en realidad, no hay relación de consecuencia, ni en sentido directo ni en sentido inverso, entre que E sea función de estado y que E sea magnitud conservativa para sistemas aislados. Ahora bien, como ya se ha indicado, en ciertas obras estándar de física y química aparecen fragmentos que podrían inducir que existe una relación íntima entre que E sea función de estado y que E sea magnitud conservativa. ¿Cómo ha podido suceder algo así a pesar de la validez de los metateoremas 1 y 2 antedichos?

Desde un punto de vista diacrónico, es posible que el problema señalado esté originado por olvido de ciertos detalles, debido a que muchas veces no se escriben por estar implícitos; y lo que no se escribe no se puede leer. Así, desaparecidas las mentes de las personas que albergaban tales detalles, es posible que al menos una fracción de sus sucesores no haya llegado ni tan siquiera a considerarlos.

Puede haber ocurrido algo que se adapte al siguiente esquema lógico:

Sean 4 proposiciones A, B, C y D . Sea que $(C \wedge D)$ es consecuencia de $(A \wedge B)$, es decir, que $(A \wedge B) \models (C \wedge D)$. Denomínese *DEMOS* a la demostración lícita de $(A \wedge B)$ a partir de $(C \wedge D)$. Supóngase que se olvida la importancia esencial, por el motivo que sea, de la consideración de las proposiciones B y D al aplicar *DEMOS*, entonces aparentemente sólo tomando como premisa A se concluye C (esto es, aparentemente se cumple $A \models C$) y queda que de *DEMOS* se pasa (por la omisión de B y D inducida por concatenación de omisiones) a tomar como demostración otra argumentación (denomínese *DEMOS'* a esta otra).

El resultado es que por falacia de origen psicológico se cree que aplicando *DEMOS'* se demuestra C a partir de A ; pero en realidad no hay necesidad lógica de que ello sea así, ya que en general puede haber un conjunto de proposiciones I, F, G y H tales que se cumpla $[(I \wedge F) \leftrightarrow (G \wedge H)] \rightarrow (I \rightarrow G)$, es decir, tales que no sea tautológica la proposición $[(I \wedge F) \leftrightarrow (G \wedge H)] \rightarrow (I \rightarrow G)$. Así, constituye paralogismo la omisión de B y D al pensar que efectivamente se cumple $A \models C$.

El *Metateorema 1* pone de manifiesto que se ha de especificar algo más que E sea función de estado para garantizar que E es conservativa para sistemas aislados, y viceversa, el *Metateorema 2* pone de manifiesto que se ha de especificar algo más que E sea una magnitud conservativa y extensiva para garantizar que E sea función de estado. En relación a ese algo más se verá más adelante que es fundamental considerar que realmente hay una relación directa entre la parametrización de los estados sistémicos y las concepciones energéticas que podamos considerar. Esto es, en este asunto teórico las diferentes parametrizaciones de los estados sistémicos son algo fundamental a considerar.

Las cuestiones que se sugieren seguidamente son las siguientes:

1. ¿Existe alguna termodinámica tal que se cumple lo siguiente?

Sea P la sentencia de que la magnitud E es conservativa y extensiva; sea Q la sentencia de que la magnitud E es función de estado. Existe una sentencia D tal que

$$(P \wedge D) \models (Q \wedge E) \quad (4)$$

Siendo E una sentencia que en principio puede ser vacía.

■ Nota referida a la pregunta 1 anterior:

En las formulaciones termodinámicas se acostumbra a establecer una parametrización \mathbb{P} para los estados sistémicos. Así, puede que de entrada tanto para D como para E esté implicada alguna determinada parametrización \mathbb{P} sistémica. Sin embargo, también cabe *a priori* la posibilidad de que existan una sentencia D y una E que sean independientes de toda parametrización \mathbb{P} y que estén relacionadas de manera que cumplan (4).

■ **2.** ¿Existe alguna termodinámica tal que se cumple lo siguiente?

Sea P la sentencia de que la magnitud E de un sistema compuesto aislado es conservativa y extensiva; sea Q la sentencia de que la magnitud E de un sistema compuesto aislado es función de estado. Existe una sentencia D' tal que

$$(Q \wedge D') \models (P \wedge E') \quad (5)$$

Siendo E' una sentencia que en principio puede ser vacía.

■ Nota referida a la pregunta 2:

En las formulaciones termodinámicas se acostumbra a establecer una parametrización \mathbb{P} para los estados sistémicos. Así, puede que de entrada tanto en D' como en E' está implicada alguna determinada parametrización \mathbb{P} . Sin embargo, en principio también cabe la posibilidad de que existan una D' y una E' independientes de toda parametrización \mathbb{P} sistémica y que estén relacionadas de manera que cumplan (5).

Se irá viendo que resulta prácticamente inviable concebir una concepción energética tal que D y E sean independientes de todo tipo de parametrización \mathbb{P} de estados y que

cumplan (4), y algo similar ocurre con D' y E' : la postulación de que existen concepciones energéticas tales en principio se antoja carente de sentido en el contexto termodinámico.

■ Así, se lanzan aquí las siguientes metahipótesis que se espera *a posteriori* que sean metateoremas:

Metahipótesis 1:

En el dominio de las termodinámicas no existe un par de sentencias (D , E) con las siguientes propiedades:

a) $(P \wedge D) \vDash (Q \wedge E)$

b) D y E son sentencias independientes de toda parametrización \mathbb{P} de los estados sistémicos.

■ Es decir, de manera menos formal, la metahipótesis 1 consiste en suponer que no existe ninguna termodinámica con una concepción energética independiente de toda parametrización \mathbb{P} posible de estados sistémicos tal que el conllevar explícitamente la conservación de E conlleve implícitamente que E es función de estado.

■ *Metahipótesis 2:*

En el dominio de termodinámicas no existe un par de sentencias (D' , E') con las siguientes propiedades:

a) $(Q \wedge D') \vDash (P \wedge E')$

b) D' y E' son independientes de toda parametrización \mathbb{P} de los estados sistémicos.

■ Las metahipótesis 1 y 2 pueden conjuntarse para asertar lo siguiente:

No existe ninguna termodinámica con una concepción energética independiente de toda parametrización posible de estados sistémicos tal que el conllevar explícitamente la conservación de E conlleve implícitamente que E es función de estado, y viceversa, no existe ninguna termodinámica con una concepción energética independiente de toda parametrización posible de estados sistémicos tal que el conllevar explícitamente que E es función de estado conlleve implícitamente que E es conservativa.

En el desarrollo del ensayo ha quedado asentado lo suficiente como para acabar de confirmar las metahipótesis 1 y 2, de manera que pueden presentarse finalmente las mismas como metateoremas. Es más, puede mostrarse que existe al menos una termodinámica y un par de sentencias Δ y Φ tales que $(P \wedge \Delta)$ equivale a $(Q \wedge \Phi)$. En lo que resta de este capítulo lo principal es precisamente determinar Δ y Φ .

Si lo subyacente de la problemática teórica de vincular ilícitamente que E sea función de estado con que sea magnitud conservativa es el tipo de paralogismo antes presentado, una manera de tener ciertas garantías de que dicha problemática resulte soslayada es centrar nuestras consideraciones en termodinámicas de autores que hayan profundizado en la evolución histórico-científica de la Termodinámica. Tales estudiosos de la Historia de la Termodinámica existen, y entre ellos destacan los de la escuela de Truesdell.

Truesdell impulsó en la década de 1971 una revisión histórica de la Termodinámica. Uno de los autores fuertemente ligados a Truesdell fue Owen. Se verá que en el preciso desarrollo de Owen están presentes dos teoremas que nos proporcionarán parte de los elementos que faltan para llegar a establecer la equivalencia buscada.

Pero antes de pasar a estos teoremas de Owen se analizan otras termodinámicas que también barajan la concepción de E como función de estado.

3.4.5. ► Otras termodinámicas que conllevan de manera fundamental que E es función de estado ◀

De entre las termodinámicas que introducen E como función de estado podemos distinguir aquéllas que no introducen explícitamente ningún postulado de conservación de E de las que sí lo introducen explícitamente. Para las termodinámicas que no introducen

un postulado de conservación de E se ha de realizar un análisis sobre si en realidad comportan implícitamente, o no, el contenido de tal postulado.

De entre los autores que partiendo de una concepción de E como función de estado no introducen un postulado de conservación de E está, por ejemplo, Callen; y entre los autores que introduciendo E como función de estado también introducen un postulado de conservación de E está, por ejemplo, Tisza.

Características esenciales de la termodinámica de Callen son las siguientes: introduce los conceptos de calor Q y trabajo W afinmente a cómo los introdujo Born (ver secciones 1.6 y 1.7 de *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, de Callen), o sea, en calidad de conceptos extrateóricos para interpretar su termodinámica; y, además, en semejante introducción de conceptos está explícita y determinada una parametrización de los estados termodinámicos, pues se establece, en el primer postulado de Callen, que los parámetros de estado son E , S , V y N_i (N_i : número de moles de los respectivos componentes del sistema a considerar). Dadas estas características, una argumentación como la de M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner (que en cierto sentido alberga el parallogismo señalado) no puede tener lugar en una termodinámica como la de Callen.⁸

Considerando el *Metateorema 1* de la sección 3.3.1., del solo hecho de que E sea función de estado no puede deducirse que en Callen E es conservativa para sistemas compuestos aislados en procesos no cíclicos. Por tanto, no se podrá decir que la termodinámica de Callen lleve implícita la conservación de E mientras no se advierta en la termodinámica de Callen un elemento que lo apoye implícitamente aparte de la propiedad de que E es función de estado.

De hecho, dada la magnitud E que Callen establece, se demostrará más adelante que la termodinámica de Callen ni abarca PQW ni una restricción de PQW (en el contexto interpretativo introducido por él) ni la propia conservación de E como enunciado empírico.

Indicios de que en Callen no hay elementos empíricos para concluir la conservación de E son los siguientes:

a) El maestro de Callen, Tisza, estableció un conjunto de postulados que incluye los de Callen y, aparte, la conservación de E . Esto denota que Tisza no consideraba que el conjunto de postulados de Callen pueda conllevar empíricamente la conservación de E establecida para sistemas compuestos.

b) Por lo vislumbrado de ciertos comentarios de Callen, con la propia termodinámica de Callen resulta que la conservación de E no se puede plantear si no es como condición impuesta por un agente (o sujeto epistémico), lo cual implica que la conservación de E no puede considerarse en Callen como algo concerniente al ámbito de las leyes empíricas. Así, puede decirse que Callen no estaba realmente preocupado por que su formulación conlleve la conservación de E a través de un enunciado empírico.

■ En lo que respecta al indicio a) antedicho, cabe plantear la pregunta ¿puede mostrarse que es estrictamente necesario, como hace Tisza, incluir explícitamente, aparte de los postulados que ya están en Callen, el postulado de conservación de E en el contexto de la concepción de E como función de estado? En la propia respuesta a esta pregunta, que se expone más adelante, se vislumbra que lo que hizo Tisza no es lo único posible en relación a establecer una termodinámica que conlleve tanto una concepción de E como función de estado como su conservación.

En lo que respecta al indicio b) antedicho, queda en el aire la pregunta: ¿está justificado en algún sentido tratar la conservación de E como mera condición circunstancial (o sea, en terminología gibbsiana, como ‘ligadura’ relativa a la energía E del sistema)?

Es destacable que Callen no comentara que por alguna vía que PQW está incluida en su termodinámica. Cabe preguntarse por qué de hecho Callen no incluyó PQW .

Antes de intentar contestar las preguntas anteriores, es necesario, si se quiere respuestas sólidas, argumentar que la termodinámica de Callen ni conlleva el contenido de PQW ni conlleva que E es magnitud conservativa para sistemas aislados. Si considerando la termodinámica de Callen se pudiera inferir $\Delta E = Q + W$ como igualdad empírica⁶⁹ y no como definición preestablecida, podría deducirse PQW en la termodinámica de Callen.

3.4.5.1. Sobre si en la termodinámica de Callen se cumple o no la conservación de E como postulado empírico

Callen introdujo la energía E termodinámica (o energía interna termodinámica) como concepto primitivo, pero paralelamente establece de entrada una interpretación física de E aplicando el concepto extrateórico (respecto a su termodinámica) de trabajo adiabático W_{adiab} , a través de un postulado auxiliar también extrateórico respecto a su termodinámica. El propósito de establecer dicho postulado interpretativo está en relacionar, desde un punto de vista operativo (o si se prefiere, operacional), la magnitud E con un concepto que Callen supone bien conocido por los lectores. Así, el propósito de tal postulado interpretativo auxiliar es establecer una base para determinar operativamente ΔE al pasar un sistema de un estado termodinámico a otro. El postulado auxiliar es el siguiente:

Postulado interpretativo auxiliar de Callen:

El trabajo adiabático-Clausius W_{adiab} efectuado sobre el sistema al pasar éste de un estado a otro sólo depende del estado inicial y del estado final. ΔE al pasar de un estado e_i a otro e_f es igual al valor de W_{adiab} transferido al pasar el sistema del estado e_i al estado e_f .

■ Dado que ΔE es igual al trabajo adiabático correspondiente al proceso dado, conociendo dicho trabajo podemos conocer ΔE (éste es el pensamiento de Callen al respecto).

Otra cuestión importante relativa a E es la definición cuantitativa que Callen realiza para Q . En lugar de referirse a termómetros o a máquinas térmicas, Callen afirma que la cantidad de calor transferido durante un proceso es, por definición, la diferencia entre ΔE (que se ha postulado que es igual al trabajo adiabático que podría haberse efectuado) y el trabajo realmente efectuado. Podría pensarse que tal definición está inherentemente asociada a una definición operacional de Q ; sin embargo, de lo que expone se interpreta que en su concepción de Q resulta que Q es concepto derivado de una concepción de E como concepto primitivo, y del concepto de trabajo adiabático.

Es de notar que Julián Garrido Garrido criticó la definición de Callen relativa a Q porque en realidad es una definición que se obtiene algebraicamente partiendo de la igualdad matemática asociada a una ley (la 1ª Ley de la Termodinámica) que no obstante se estableció históricamente como relación empírica en la que la concepción de calor Q es previa a dicha ley⁷⁰. En palabras de Julián Garrido Garrido⁷¹: “El enunciado⁷² que presenta

⁶⁹ $\Delta E = Q + W$ se introduce como igualdad en la que “ Q ” representa cantidad de calor transferido sistema-entorno y “ W ” cantidad de trabajo transferido sistema-entorno. Para abreviar, se utilizarán aquí las expresiones “calor transferido” y “trabajo transferido” al referirse respectivamente a Q y W .

⁷⁰ Desde un punto de vista genérico, la afirmación de Julián Garrido (cuya axiomatización de la termodinámica del equilibrio está inspirada en la metateoría de Bunge) es importante, ya que se puede extender para el estudio de la Historia de la Física, que está llena de casos similares al señalado.

Mediante una ley que se descubre *a posteriori* del establecimiento de una concepción de magnitud X se puede determinar el valor de X empleando las otras magnitudes implicadas en la ley. A partir de aquí hay tendencia a pensar que si el valor de X queda determinado por las otras magnitudes implicadas en la ley, es lícito que X quede definido por la fórmula de cálculo basada en la ley; sin embargo, al realizar esto el símbolo X queda con otro significado, es decir, se refiere a otro concepto.

Algo similar ha pasado con el significado del término “trabajo” en Física. En realidad, la definición de

trabajo $W \equiv \int_A^B \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ es resultado de aplicar una fórmula de cálculo que se introdujo *a posteriori* de la

Callen no puede definir calor Q porque es el corolario 1 de F34⁷³, como se deduce del primer principio, que es una ley, es también una ley.”

Así, el concepto de Q que muestra Callen no corresponde al que habita en PQW . Por tanto, con Callen no es posible llegar empíricamente a PQW .

En lo que respecta a si en Callen puede vislumbrarse de alguna manera empírica la conservación de E , ya se sabe que sólo diciendo que la energía es función de estado no se infiere que la misma se conserva en sistemas aislados en general. Veamos, no obstante, si añadiendo las relaciones y consideraciones que Callen establece para su energía interna E , es posible entonces derivar un enunciado empírico de que la E de Callen es magnitud conservativa.

Aunque sea verdad que Callen también relaciona E con S (entropía) a través de un postulado dado, en principio no hay nada en tal postulado que nos pueda llevar, ni siquiera parcialmente, a la conservación de E como enunciado de contenido empírico.

Por otra parte, antes de continuar se ha de advertir que para inferir al respecto un enunciado realmente empírico éste ha de establecerse a partir de al menos otro enunciado de contenido empírico más general junto con unas condiciones determinadas: una oración inferida partiendo de otra que sea mera definición no puede ser un enunciado de contenido empírico. Así, para concluir si de la formulación de Callen se deriva un enunciado empírico de conservación de energía se ha partido de un conjunto de enunciados empíricos en la formulación de Callen y de las condiciones que se han de suponer al suponer que el sistema está aislado.

Consideremos dos subsistemas Σ_1 y Σ_2 de un sistema Σ aislado. Consideremos ΔE de Σ (es decir, ΔE_Σ) asociada al desarrollo de un proceso, entonces la energía de Σ_1 habrá tenido un incremento ΔE_{Σ_1} y la energía de Σ_2 habrá tenido un incremento ΔE_{Σ_2} . Considerando lo establecido explícitamente por Callen en cuanto a E , se puede decir que se cumple (para Callen) el siguiente sistema de ecuaciones (se trata de un sistema con 7 igualdades y 10 incógnitas):

- | | |
|---|---|
| $W_{\Sigma_1} = -W_{\Sigma_2}$ | (6) Propiedad de la magnitud trabajo y suposición de que Σ está aislado. |
| $W_\Sigma = 0$ | (7) Igualdad propia de la termodinámica de Callen para el caso en que Σ no está afectado de proceso de trabajo. |
| $Q_\Sigma = 0$ | (8) Igualdad en Callen para la condición de aislamiento adiabático de Σ , establecida en función de las interpretaciones de Callen asociadas a su termodinámica. |
| $\Delta E_\Sigma = \Delta E_{\Sigma_1} + \Delta E_{\Sigma_2}$ | (9) Aditividad de E |
| $\Delta E_{\Sigma_1} = W_{\Sigma_1}^{\text{adiabático}}$ | (10) Postulado auxiliar interpretativo de Callen |
| $\Delta E_{\Sigma_2} = W_{\Sigma_2}^{\text{adiabático}}$ | (11) Postulado auxiliar interpretativo de Callen |
| $\Delta E_\Sigma = W_\Sigma^{\text{adiabático}}$ | (12) Postulado auxiliar interpretativo de Callen |

concepción original de trabajo. Es importante considerar esto en el análisis de la termodinámica relativista, especialmente en la termodinámica relativista especial.

⁷¹Ver página 124 de la memoria de tesis doctoral de Julián Garrido (ver detalles bibliográficos en bibliografía).

⁷²Dicho enunciado es $dQ \equiv dU - dW$.

⁷³F34 es un axioma de la axiomatización de Julián Garrido de la termodinámica del equilibrio. F34 corresponde precisamente al 1^{er} Principio de la Termodinámica.

Se puede demostrar que del anterior sistema de ecuaciones no es posible deducir que $\Delta E_{\Sigma} = 0$ si Σ es un sistema aislado. Esto se ha demostrado aplicando un procedimiento basado en premisas matemáticas extraídas del tema de resoluciones de sistemas de ecuaciones lineales. Las premisas y el procedimiento matemático aplicados aquí constituyen lo siguiente que aparece⁷⁴ sombreado a continuación:

0. Toda ecuación de p incógnitas se puede interpretar como relación entre p variables.

1. Si un vector de valores de las p incógnitas es una solución para una serie de filas de un sistema de ecuaciones, también lo será para una fila que sea resultado de una combinación lineal de filas de las que es solución.

2. Si el rango⁷⁵ de un sistema lineal de ecuaciones (expresado matricialmente) es r y el número de incógnitas es n , la variable dependiente⁷⁶ del sistema de ecuaciones con el mayor número de variables independientes tendrá $n-r$ variables independientes (esto no implica que no haya variables dependientes con menor número de variables independientes). Por ejemplo, en un sistema lineal de rango 2 y 5 incógnitas puede haber una ecuación con sólo 2 incógnitas y, por tanto, una de las 2 incógnitas se podrá determinar como variable dependiente de una sola, que será la otra.

3. Si en el sistema de ecuaciones hay s filas tales que unas partes de las mismas, las que son obtenidas respectivamente eliminando los términos correspondientes a unas mismas p incógnitas, son linealmente dependientes entre sí, entonces seguro que una de las p incógnitas eliminadas puede expresarse como variable dependiente de las otras $p-1$ eliminadas. Esto es así porque las partes linealmente dependientes entre sí pueden ser eliminadas con mero cálculo algebraico.

4. Es nulo el determinante de unas filas linealmente dependientes entre sí.

5. Si un conjunto de filas no forma un cuadrado de números, entonces serán linealmente dependientes entre sí tales filas si son nulos todos los menores⁷⁷ posibles de mayor orden posible del rectángulo de números asociado a las filas dadas.

■ Procedimiento para determinar si del sistema dado de ecuaciones pueden derivarse igualdades en donde sólo estén presentes las incógnitas ΔE_{Σ_1} y ΔE_{Σ_2} (algo que ha de ocurrir si se cumple $\Delta E_{\Sigma_1} = -\Delta E_{\Sigma_2}$, condición necesaria para la conservatividad de E del sistema compuesto aislado) :

⁷⁴Lo sombreado no es esencial en este ensayo, pues sólo concierne a la resolución del sistema de ecuaciones dado.

⁷⁵El rango de una matriz es el número de filas (o columnas) linealmente independientes.

⁷⁶En principio, aunque no necesariamente, la solución del sistema de ecuaciones consistirá en una serie de igualdades en las que unas incógnitas figuren como variables dependientes del resto de incógnitas, que figurarán como variables independientes. Esto ocurrirá si el rango del sistema es menor que el número de incógnitas.

⁷⁷Se denominan menores de orden p de una matriz M de n filas y m columnas a cada uno de los determinantes de las matrices cuadradas obtenidas de M suprimiendo en esta $n-p$ filas y $m-p$ columnas. Por ejemplo, se la matriz

$$\begin{array}{cccc} 3 & 9 & 2 & -5 \\ 2 & -1 & 0 & 4 \\ -8 & 6 & 4 & 1 \end{array} \quad (\text{matriz de } 3 \times 4),$$

los menores de orden 2 de esta matriz son los siguientes determinantes:

$$\begin{vmatrix} 3 & 9 \\ 2 & -1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 2 & -5 \\ 0 & 4 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 2 & -1 \\ -8 & 6 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 & 4 \\ 4 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 3 & -5 \\ 2 & 4 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 3 & 9 \\ 2 & -1 \end{vmatrix}, \text{etc.}$$

En 1^{er} lugar se eliminan de la matriz del sistema dado anterior las columnas en las que figuren las ‘incógnitas’ ΔE_{Σ_1} y ΔE_{Σ_2} , con tal de averiguar si son linealmente dependientes las filas resultantes (ver premisa 3 del recuadro especial anterior, que es la que está ahora más directamente implicada); seguidamente, se determina si son todos nulos, o no, los menores de orden mayor posible de la submatriz que se obtiene con las filas resultantes del paso anterior (ver premisa 5 del recuadro anterior, que es la que está ahora más directamente implicada). Si no son todos nulos tales menores, es que no se pueden extraer del sistema igualdades en las que sólo estén las incógnitas ΔE_{Σ_1} y ΔE_{Σ_2} ; si son todos nulos tales menores, ocurre lo contrario (ver premisa 3 del recuadro anterior, que es la que está ahora más directamente implicada).

Conclusión sobre el sistema de ecuaciones tras aplicar el procedimiento enunciado:

Al aplicar el procedimiento anterior se concluye que del sistema de ecuaciones dado no se pueden extraer igualdades en las que sólo estén las incógnitas ΔE_{Σ_1} y ΔE_{Σ_2} . Por tanto, no es posible una igualdad de dos incógnitas como $\Delta E_{\Sigma_1} = -\Delta E_{\Sigma_2}$ (como se quería demostrar).

Ahora bien, podríase añadir una nueva premisa a las premisas del *Metaeorema 1*, la metahipótesis de que hay determinismo, con tal de poder esperar deducir la conservatividad de E para sistemas aislados en general al combinar esta nueva premisa con las del sistema de ecuaciones. En efecto, suponiendo que el sistema está aislado, al anterior sistema de ecuaciones se le puede añadir la premisa adicional de que el estado final depende parcialmente del estado inicial (considerando la metahipótesis de que hay determinismo, de manera similar a cómo se aplicó para intentar deducir la conservatividad de E combinándola con las premisas que dan lugar al *Metateorema 1*). Así, afínmente a cómo se implementó la posibilidad de una relación G entre $E(e_{\mathcal{F}})$ y $E(e_{\mathcal{A}})$ para, considerándola con las premisas del *Metateorema 1*, deducir la conservatividad de E , se puede implementar una relación h entre $E(e_{\mathcal{F}})$ y $E(e_{\mathcal{A}})$ para deducir la conservatividad de E considerándola con el sistema de ecuaciones anterior. Pero, argumentando de manera afín a cómo se argumentó que en realidad no existe una relación G que permita deducir la aditividad de E , se puede argumentar que no existe una relación h que permita deducir la aditividad de E .

h es una relación que ha de estar implementada en la termodinámica neogibbsiana de Gibbs (que es el contexto de la termodinámica de Callen). Si h está desvinculada del anterior sistema de ecuaciones, resulta que h ha de estar entonces inherentemente asociada a las alternativas del 2^o Principio de Gibbs⁷⁸ (al respecto de este principio de Gibbs ver capítulo 10 de la 1^a parte), pues las termodinámicas gibbsianas se fundamentan básicamente en dos postulados independientes (el 1^{er} principio de Gibbs y el 2^o). Dado que las alternativas del 2^o Principio de Gibbs están inherentemente ligadas a la 2^a Ley de la Termodinámica y a los postulados asociados al concepto de equilibrio-Gibbs en el contexto clausiano (al respecto ver las secciones 1.3.3. y 1.3.4. de la parte 3), y que la 2^a Ley no implica la 1^a Ley, se colige que h no puede contribuir como premisa a la deducción del Principio de Conservación de la Energía. Por tanto, incluso poniendo sobre la mesa la

⁷⁸ El 2^o Principio de Gibbs es lógicamente independiente de la parte de los axiomas de Gibbs asociados con el concepto gibbsiano de E . Por tanto, el 2^o Principio de Gibbs no puede estar lógicamente relacionado con la 1^a Ley de la Termodinámica. El 2^o Principio de Gibbs fue presentado con dos alternativas que en principio Gibbs las consideró equivalentes. La alternativa I de Principio II de Gibbs es la siguiente:

El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace máxima la entropía para el valor dado de la energía interna total.

metahipótesis de determinismo no es posible colegir con Callen el *Principio de Conservación de la Energía*.

A lo anterior podría objetarse que en la termodinámica de Callen puede deducirse la igualdad $\Delta E_{\Sigma} = 0$ (15) para sistemas aislados compuestos en el caso $Q_{\Sigma} = 0$ y $W_{\Sigma} = 0$; ahora bien, resulta que la igualdad $\Delta E_{\Sigma} = 0$ deducida de la suposición $Q_{\Sigma} = 0$ y $W_{\Sigma} = 0$ no corresponde en Callen a ningún enunciado con contenido empírico diferente a la propia conjunción de $Q_{\Sigma} = 0$ y $W_{\Sigma} = 0$. Cuando $Q = 0$ y $W = 0$, en el contexto de Callen se deduce $\Delta E_{\Sigma} = 0$ aplicando la propia definición de Q en Callen para el caso ($W = 0$, $Q = 0$), así como la propia definición de E a partir del trabajo adiabático. En realidad, al afirmar $\Delta E_{\Sigma} = 0$, se afirma una condición impuesta en el desarrollo de procesos termodinámicos que equivale a afirmar la condición $Q_{\Sigma} = 0$ y $W_{\Sigma} = 0$, de la misma manera que en Callen $Q_{\Sigma} = 0$ no es más que una manera de expresar una posible condición en el desarrollo de proceso de Σ . Esto es, en Callen, lo que como oración corresponde a la oración del enunciado de conservación de energía no es más que la expresión de una condición, o de lo que los gibbsianos denominan ligadura (no en el sentido de tal término en la línea metateórica de Moulines).

En definitiva, un lector de Callen que sólo se atenga a lo explícito de su obra no podrá obtener, como enunciado derivado de su contenido empírico que E se conserva durante los procesos asociados a sistemas aislados compuestos.

Por otra parte, en Callen tampoco puede considerarse enunciado con contenido empírico propio la igualdad $Q_{\Sigma_1} = -Q_{\Sigma_2}$ (14), que efectivamente puede establecer en la termodinámica de Callen para sistemas Σ aislados compuestos de un sistema Σ_1 y un sistema Σ_2 . La igualdad (14) en Callen se deduce para el caso $Q_{\Sigma} = 0$ (13) considerando la definición en Callen de Q así como las extensividades de E y W ; pero aparte de este conjunto de premisas que llevan a la iguald (14) no hay en Callen un conjunto alternativo de premisas que lleven a (14). Esto implica que, en Callen, (14) no va más allá de lo empíricamente asociado a los procesos de trabajo; sin embargo, en la axiomatización de Julián Garrido la igualdad (14) se obtiene inferida de un axioma relativo a Q sin recurrir a ninguna definición de Q derivada del concepto de trabajo W , por lo que en la axiomatización de Garrido se obtiene (14) más allá de lo empíricamente asociado a W . De hecho, en Garrido la igualdad (14) se infiere sin recurrir a ninguna definición de un corolario de su axioma *F31* (es decir de un enunciado con contenido empírico) que el expone en el apartado II.2 de su axiomatización de la Termodinámica del equilibrio⁷⁹. En contraste con lo que ocurre en la axiomatización de Garrido al respecto de $Q_{\Sigma} = 0$, en el contexto de Callen $Q_{\Sigma} = 0$ no indica nada más allá de lo que indica $\Delta E_{\Sigma} = W_{\Sigma}$ como mera posible circunstancia que puede darse, de entre otras, en el desarrollo de un proceso termodinámico.

3.4.5.2. La perspectiva metateórica de Callen frente a la de Moulines

Indicado está que el desarrollo del discurso de Callen sugiere que la conservación de E de un sistema compuesto aislado constituido por subsistemas no es algo relacionado con el contenido empírico de su termodinámica. Para Callen, la propia conservación de E no es más que un caso de circunstancia física impuesta (o ligadura, según la terminología de Callen). Así, Callen reduce la conservación de E de un sistema compuesto a mera posibilidad fundamental que hace falta considerar desde el punto de vista operativo; de hecho, la ligadura $E = cte$ para sistemas compuestos la indica explícitamente Callen como

⁷⁹Ver página 22 de la memoria del proyecto de tesis doctoral de Julián Garrido Garrido, *Axiomatización de la termodinámica clásica del equilibrio*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

una circunstancia del dominio de circunstancias posibles en el que son aplicables los postulados de su termodinámica.

Las conclusiones acabadas de realizar son resultado de leer “entre líneas” lo que dice Callen, lo cual denota que una lectura superficial de Callen muy bien puede inducir lo contrario de lo concluido aquí, que en Callen el Principio de Conservación de la Energía es deducible de los postulados de su termodinámica.

En la línea neogibbsiana la termodinámica de Callen es una de entre otras, por lo que en principio no pueden extenderse estas conclusiones a las otras termodinámicas neogibbsianas. De hecho, no todas las termodinámicas neogibbsianas son equivalentes en relación al tema de la conservatividad de E (ni con respecto a otros temas). Esto queda constatado, por ejemplo, si al respecto de la conservatividad de E se compara la termodinámica de Callen con la axiomatización neogibbsiana de Moulines.

Es connatural de la perspectiva de Moulines que una teoría científica se vislumbre como conjunto de aserciones que establece implícitamente un conjunto de modelos así como un conjunto de conjuntos de modelos. Los postulados básicos e independientes que sólo se refieren a cada uno de los elementos considerados de un conjunto de modelos son los axiomas (según Moulines), y los postulados que se refieran a cada elemento de un conjunto de conjuntos de modelos son las ligaduras (no considerar ahora el término “ligadura” en el sentido de Callen y demás neogibbsianos que no están al tanto de la metateoría estructuralista). En contrapartida, en la perspectiva de Callen no hay motivo metateórico para distinguir los postulados básicos sobre los modelos (que en el contexto de Callen son los denominados sistemas simples) de los postulados básicos sobre conjuntos de modelos (que en el contexto de Callen son los denominados sistemas compuestos), es decir, para Callen los postulados básicos sobre sistemas simples o sistemas compuestos son todos axiomas, por lo que el hecho de que no pueda deducirse la conservatividad de E de sus axiomas implica que Callen no la contempla como algo que tenga algún sentido empírico.

Por otra parte, mientras que para Callen la conservatividad de E no es más que una circunstancia posible fundamental desde el punto de vista operativo, para Moulines la denominada conservatividad de E es una condición fundamental que se ha de cumplir por principio en el ámbito de los conjuntos de modelos (o sistemas) de la termodinámica del equilibrio; en efecto, Moulines⁸⁰ plantea que si un sistema transfiere con su entorno cierta cantidad de energía, ha de haber siempre otro sistema tal que conjuntado (o yuxtapuesto) con el primero dé lugar a un sistema compuesto tal que no haya variación neta de energía (esto es lo que correspondería en Moulines al Principio de Conservación de la Energía). Que esta ligadura (en el sentido de Moulines) tiene sentido empírico queda claro por el hecho de que todo conjunto de sistemas que no la cumpla no puede ser un conjunto de sistemas de la termodinámica neogibbsiana versión Moulines.

Esto es, a pesar de que en Moulines la conservatividad de E esté en un apartado diferente al de los postulados que el denomina axiomas, en su formulación aparece con un grado de importancia substancialmente mayor que en Callen. En definitiva, aceptando el punto de vista de Moulines se acepta implícitamente que por la manera calleniana de tratar la conservatividad de E resulta relativamente incompleta la termodinámica de Callen.

Ahora bien, en relación al planteamiento de Moulines creo que es necesario exponer dos observaciones, una lógico-terminológica y otra epistemológica. Éstas son las siguientes:

a) Se ha de recordar que en el subconsciente de los que no están al tanto de la metateoría estructuralista el término axioma sigue rodeado (a pesar de la orientación hilbertiana que con tanto éxito se ha extendido) de un áurea muy especial que evoca algo

⁸⁰Ver de Moulines, por ejemplo, A logical reconstruction of simple equilibrium thermodynamics. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

de especial trascendencia en la aspiración del conocimiento perfecto e ideal (como así fue visto desde Aristoteles hasta Frege). Esto hace que haya una tendencia lógico-axiológica a considerar como más importante lo que se tilde de axioma que lo que no se tilde de axioma. Así, por parte del lector común habrá una tendencia psicológica a dar más importancia a los enunciados que en Moulines estén a título de axioma que a los enunciados que en Moulines estén a título de ligaduras.

b) En mi opinión, en torno a la conservatividad de E se han de tener en cuenta consideraciones extrateóricas (en relación a las termodinámicas neogibbsianas), e incluso metafísicas, que en la axiomatización de Moulines no aparecen (lo cual es natural, porque la intención al respecto de Moulines ha sido establecer la axiomatización de una determinada teoría); en realidad la conservatividad de E es algo enormemente fundamental para nuestra representación del Mundo, hasta el punto de que tradicionalmente se ha presentado como principio (*Principio de Conservación de la Energía*). En general, en la línea neogibbsiana nunca se presentó la conservatividad de E como algo fundamental en nuestro conocimiento empírico. Esto ha sido así porque Gibbs, y los neogibbsiano en general, dejaron de lado, a la hora de exponer su formulación termodinámica, el concepto de interacción entre sistemas.

Pero es interaccionando con nuestro entorno como adquirimos buena parte de nuestro conocimiento (o representación) del mismo, y recuérdese que el *Principio de Conservación de la Energía* implica, como postulado empírico, que no es posible obtener un *móvil perpetuo de 1ª especie*. Así, el *Principio de Conservación de la Energía* es un principio que concierne a lo que no podemos conseguir en nuestra actividad interactiva con nuestro mundo, por lo que constituye un conocimiento fundamental acerca del Mundo. Veremos más adelante que un comentario análogo se puede establecer para el tratamiento que los neogibbsianos en relación a los postulados en los que está implicada la magnitud S .

3.4.5.3. Búsqueda de dos enunciados termodinámicos equivalentes tales que uno implemente explícitamente E como función de estado sin explicitar su conservación, y lo contrario el otro

Como ya se ha manifestado, el *Principio de Conservación de E* y la propiedad de E de ser función de estado no están sujetos a relación de consecuencia alguna, ni en sentido directo ni en sentido contrario; sin embargo, dado el propio desarrollo diacrónico de la red de termodinámicas, la concepción de E como función de estado y la concepción de E como magnitud conservativa de alguna manera estarían presentes en principio en un antepasado común: la síntesis Kelvin-Clausius-Rankine (el nudo gordiano de la red de termodinámicas), y es que, como está constatado en la sección 1.1. de la parte 1, la concepciones de E comenzó su andadura con Kelvin, para luego diversificarse en las líneas de termodinámicas herederas de la etapa crucial clausiana. Por ejemplo, el surgimiento de la concepción de E como función de estado (propiedad que adquirió importancia teórica fundamental con Gibbs) se basó en lo que había ya antes de Gibbs en Termodinámica.

Se vislumbra que, en principio, el *Principio de Conservación de E* y la propiedad de E de ser función de estado han de partir de la síntesis Kelvin-Clausius-Rankine, tanto por los resultados experimentales de esta síntesis como por las disquisiciones teóricas de Kelvin y Clausius. Así, el desarrollo diacrónico de la red de termodinámicas induce a pensar que si se quiere implementar la conservatividad de E en un enunciado termodinámico equivalente a otro en el que esté implementada E como función de estado, se ha buscar en principio un enunciado del que partan ambas concepciones. Para delimitar este enunciado de partida no se puede olvidar que la síntesis Kelvin-Clausius-Rankine se estableció en base a 3 pilares: dos propios de la Termodinámica (PQW y PC), y uno que ya existía antes

de la fundación de la Termodinámica (*Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo* versión Carnot).

Esquemáticamente, sería el caso de un enunciado A en principio cierto (asociado a la síntesis Kelvin-Clausius-Rankine) que implicara la conjunción de dos enunciados: uno B (en el que esté implicada la concepción de E como magnitud conservativa) y uno C (en el que esté implicada la concepción de E como función de estado). En caso de que pudieran establecerse relaciones de equivalencia lógico-conceptual entre los tres enunciados considerados, cabría esperar una estructura triangular de equivalencias lógicas correspondiente al siguiente esquema:

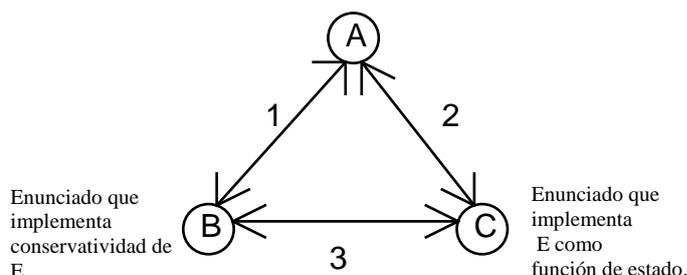


DIAGRAMA 2

Se puede vislumbrar de manera más o menos directa que el diagrama anterior corresponde al diagrama de la sección 3.3. Así, dado el diagrama 3.3. se puede tener una idea previa de lo que se puede encontrar para determinar de manera concreta la estructura triangular del diagrama anterior.

Examinando la red de termodinámicas no cabe esperar *a priori*, dado su desarrollo diacrónico, enunciados de proposiciones termodinámicas que expresen una relación de consecuencia $B \vDash C$ o $C \vDash B$. Pero considerando el desarrollo diacrónico de la red de termodinámicas sí cabe esperar *a priori* encontrar enunciados de proposiciones termodinámicas que expresen una relación de consecuencia $A \vDash B$ o $B \vDash A$; por lo mismo también cabe esperar *a priori* enunciados de proposiciones termodinámicas que expresen una relación $A \vDash C$ o $C \vDash A$. Esto implica que cabe esperar encontrar en la red de termodinámicas elementos para determinar un enunciado de equivalencia lógica entre un enunciado A y uno B , así como un enunciado de equivalencia lógica entre uno A y uno C .

Si se confirmara la presencia de dichos elementos, entonces automáticamente se podría completar el triángulo anterior, o sea, se podría construir lícitamente un enunciado $B \Leftrightarrow C$ lógico-conceptualmente verdadero, pues si se cumple lógico-conceptualmente tanto un enunciado $A \Leftrightarrow B$ como uno $A \Leftrightarrow C$, entonces es verdadero lógico-conceptualmente un enunciado $B \Leftrightarrow C$. Enunciados B y C forman parte de la red de termodinámicas, lo cual es natural puesto que está confirmada la presencia de un enunciado A en la red de termodinámicas.

Del examen de la red de termodinámicas ha quedado confirmada la presencia de termodinámicas que incorporan un enunciado tipo $[A \vDash C$ y $C \vDash A]$ (ver la obra de Owen, por ejemplo), o sea, el lado 2 (A - C) del triángulo (diagrama 3) se puede encontrar explícitamente en la obra de Owen; no obstante, no se ha observado la presencia explícita de partes de termodinámicas que incorporen un enunciado tipo $A \vDash B$ o tipo $B \vDash A$.

Owen presentó dos enunciados termodinámicas tipo A (A_1 y A_2), junto con enunciados tipo C (C_1 y C_2) respectivamente adjuntos a A_1 y A_2 , de manera que se puede certificar que Owen dio con dos equivalencias lógico-conceptuales que se pueden presentar a través de bicondicionales lógicamente verdaderos del tipo $A \Leftrightarrow C : A_1 \Leftrightarrow C_1$ y $A_2 \Leftrightarrow C_2$ (donde

los subíndices señalan tanto las dos proposiciones tipo *A* como las dos tipo *C*, conjuntamente manejadas por Owen). De todas maneras, se ha de decir que el enunciado A_1 de Owen es relativo al área de los fluidos homogéneos y el enunciado A_2 es relativo a un área termodinámica mucho más amplia que incluye a la acabada de mencionar.

Un punto clave y trascendental para lo que concierne ahora es que estos enunciados de Owen referidos, A_1 y A_2 implementan precisamente *PQW* en el contexto de los procesos cíclicos. Es de señalar que en lo relativo a los conceptos entrópicos hay en Owen equivalencias lógico-conceptuales de interés similar a las equivalencias lógico-conceptuales de Owen indicadas.

Al haber en el caso de Owen dos enunciados tipo *A* (A_1 y A_2) que implemente *PQW*, y dos enunciados tipo *C* (C_1 y C_2) que implementa *E* como función de estado, virtualmente se consideran a continuación dos triángulos homólogos al del diagrama 1.

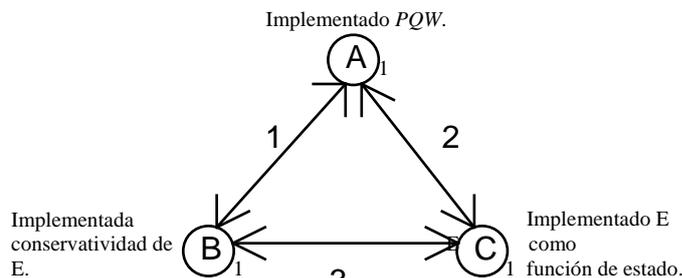


DIAGRAMA 3

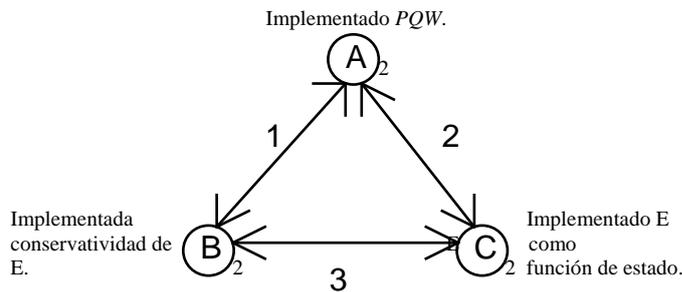


DIAGRAMA 4

En pos de completar *de facto* los dos triángulos mencionados, para complementar lo extraído de Owen se ha implementado aparte un enunciado B_1 que satisface ($A_1 \vDash B_1$ y $B_1 \vDash A_1$), y también un enunciado B_2 que satisface ($A_2 \vDash B_2$ y $B_2 \vDash A_2$).

Partiendo de lo establecido por Owen, junto con lo implementado para complementarlo, puede entonces establecerse un enunciado tautológico tipo $B \Leftrightarrow C$. Así, es posible demostrar que existen dos enunciados *B* y *C*, de la red de termodinámicas, entre los que hay relación mutua de consecuencia lógico-conceptual, es decir, es posible demostrar lo siguiente: existe al menos un par de enunciados ‘no impropios’ de la Termodinámica, uno que incorpora la concepción de *E* como función de estado, y otro que incorpora la concepción de *E* como magnitud conservativa, tal que entre ellos hay una relación mutua de consecuencia lógico-conceptual.

Ha de seguir entonces en esta exposición el detalle del establecimiento, por una parte, de enunciados termodinámicos *A* y *B* tales que $A \vDash B$ y $B \vDash A$ y, por otra parte, de enunciados termodinámicos *A* y *C* tales que $A \vDash C$ y $C \vDash A$. Al respecto, se exponen en este ensayo los detalles del establecimiento de Owen de enunciados termodinámicos tales que $A \vDash C$ y $C \vDash A$; sin embargo, antes es necesaria una serie de consideraciones sobre la

relación de equivalencia entre procesos termodinámicos implicada en PQW , que es el principio implicado en los enunciados tipo A de Owen.

3.4.5.3.1. Consideraciones previas para introducir la relación de equivalencia implicada en PQW .

Como casos típicos sobre los que se construye una relación de equivalencia entre procesos de calor y trabajo están, por una parte, el del histórico experimento de Joule de las palas giratorias para calentar agua, y por otra, la máquina de vapor. En el caso del mencionado experimento de Joule, una de las medidas que se efectúan es la del trabajo desarrollado sobre el agua efectuado por las palas del molinete giratorio; este trabajo se mide tomando nota de la distancia recorrida en caída vertical por una pesa externa que al caer verticalmente acciona el movimiento de dichas palas. El efecto sobre el agua de tal trabajo es un calentamiento por fricción de la misma; y este calentamiento puede determinarse por el incremento de la temperatura empírica del agua al calentarse por fricción. Así, cabe esperar que el proceso calorífico equivalente a un proceso dado de W (considerando un montaje como el del experimento de Joule de las palas giratorias) será aquél que incremente la temperatura de la cantidad dada de agua igual que el trabajo dado.

Sea que el agua del experimento de Joule está a una temperatura inicial θ_i . Al girar el molinete de palas, el agua se calienta por fricción incrementándose la temperatura de la misma hasta alcanzar θ_f ; y esta agua, al ser calentada, puede calentar otros cuerpos. La cantidad de calor que el agua cede en el proceso de vuelta a a su temperatura inicial θ_i (acabando de desarrollarse un ciclo) será precisamente la misma cantidad de calor (pero en signo contrario) que el agua requiere para llegar a la temperatura θ_f habiendo comenzado con la temperatura θ_i . Así, la cantidad de calor que el agua cede después de calentarse es proporcional a la cantidad de trabajo necesario para calentar el agua de θ_i a θ_f . Esto supone que del ciclo que sufre el agua del experimento de Joule se puede establecer una relación de equivalencia para los procesos de calor y trabajo.

Como es consabido, Q también se puede ‘transformar’ en W . Para confirmarlo no hay más que fijarse en los procesos implicados en una máquina de vapor (principalmente en los que transcurren entre la caldera y el cilindro que contiene el émbolo).

El trabajo efectuado por el vapor en expansión sobre el émbolo se determina, en principio, a partir de la evolución de dos parámetros físicos: la presión del vapor y el volumen del vapor encerrado en el cilindro que contiene el émbolo; sin embargo, gracias a las propiedades físicas del vapor de agua es posible determinar la presión conociendo el volumen y la temperatura, y también es posible determinar el volumen conociendo la presión y la temperatura (ver la *Ecuación de los Gases Ideales*).

En cuanto al calor suministrado en un proceso de transformación de calor en trabajo, una manera posible de determinarlo es transfiriendo el trabajo producido por el calor dado a un molinete de Joule, para seguidamente determinar experimentalmente la cantidad de calor equivalente a partir del incremento de temperatura del agua del molinete y la cantidad de agua que remueve.

3.4.5.3.2. La implementación de Owen de enunciados A y C termodinámicos tales que $A \vDash C$ y $C \vDash A$

Como ya se ha indicado, en la obra de Owen hay presentes dos teoremas en consonancia lógica con una equivalencia $A \Leftrightarrow C$ tautológica; estos dos enunciados están bien precisados matemáticamente, por lo que pueden servir para el establecimiento de elucidaciones bien delimitadas. Tal y como se sugiere al implementación un A y un C , con los dos enunciados de Owen referidos se establece, en sus respectivos contextos, una equivalencia lógico-conceptual entre una proposición que incorpora PQW y una proposición termodinámica que incorpora una concepción de E como función de estado.

Se puede comentar que, en base a las ya enunciadas metahipótesis 1 y 2, *a priori* cabe esperar lo siguiente sobre las proposiciones A_1 y A_2 que introdujo Owen:

1. A_1 no puede contener un principio PQW en el área de los fluidos homogéneos independiente de toda parametrización \mathbb{P} de estados sistémicos.

2. A_2 no puede contener un principio PQW en el área de todos los sistemas para los que se puede aplicar los conceptos de Q y W (área que incluye el de los fluidos homogéneos) que además sea independiente de toda parametrización \mathbb{P} de estados sistémicos.

Es decir, A_1 y A_2 no pueden conllevar un principio PQW que sea independiente de toda parametrización \mathbb{P} de los estados sistémicos, en sus respectivos dominios.

Argumentación de dichas afirmaciones 1 y 2:

Llámesese L al enunciado “ PQW es independiente de toda parametrización \mathbb{P} de los estados sistémicos”. Si L lo pudieran conllevar A_1 y A_2 , entonces, para acabar de conformar un triángulo como el del esquema implementando A_1 o A_2 (lo cual conlleva establecer dos enunciados tipo $A \Leftrightarrow B$ lógicamente verdaderos), nos encontraríamos con que se ha de admitir proposiciones B en las que no haya implicada ningún tipo de parametrización \mathbb{P} de estados sistémicos, con lo que se llegaría a un enunciado del tipo $B \Rightarrow C$ lógico-conceptualmente verdadero que no sería compatible con la *metahipótesis 1*. Así, está claro que, en principio (considerando la metahipótesis 1), en los dos referidos teoremas de Owen ha de haber, respectivamente, referencia implícita o explícita a un determinado subconjunto de las posibles parametrizaciones de estados sistémicos.

El 1º de tales enunciados bicondicionales de Owen referidos (el de tipo $A_1 \Leftrightarrow C_1$) establece que hay equivalencia lógico-conceptual entre dos proposiciones termodinámicas cuyos contenidos relevantes son los siguientes:

Proposición 1: en el dominio de ciclos en base a estados propios de un cuerpo fluido homogéneo se cumple PQW .

Proposición 2: E es una función-magnitud de estado, en el dominio de los estados propios de los fluidos homogéneos, que cumple unas determinadas propiedades (que están especificadas en el enunciado del teorema de Owen referido).

■ El 2º de tales enunciados bicondicionales de Owen referidos (el del tipo $A_2 \Leftrightarrow C_2$) establece una equivalencia formalmente parecida, aunque ahora el dominio es substancialmente más amplio, el de los sistemas denominados en la teoría de Owen *sistemas termodinámicos*, que es un dominio tal que incluye como área especial la de los cuerpos fluidos homogéneos.

Los dos teoremas referidos hacen referencia precisa a un conjunto de condiciones que implican tanto el enunciado de que E es función de estado como otras características de la función E (que en dichos teoremas van adjuntas con el enunciado de que E es función de estado). Veremos más adelante que dicho conjunto de condiciones son condiciones que resultan ser necesarias, pero no suficientes, para que se cumpla el *Principio de Conservación de E*; de todas maneras, son piezas fundamentales para establecer el vínculo lógico-conceptual entre la concepción de E como función de estado y la concepción de E como la magnitud conservativa de la Termodinámica.

3.4.5.3.2.1. La implementación de Owen de enunciados A y C termodinámicos tales que $A_1 \not\equiv C_1$ y $C_1 \not\equiv A_1$

Análisis del 1º teorema de Owen referido

Para entender el enunciado del 1º teorema referido de Owen es necesario indicar previamente el significado de los términos que aparecen en el mismo, lo cual implica la necesidad de conocer las cadenas de definiciones que llevan a los términos del enunciado de dicho teorema desde el conjunto de términos primitivos. A continuación los significados de los términos que aparecen en el enunciado del 1º teorema:

V : volumen

θ : temperatura;

Ω : conjunto de todos los estados termodinámicos posibles parametrizados mediante pares del tipo (V, θ)

$W(\hat{C})$: trabajo dado por un cuerpo a lo largo de un ciclo completo \hat{C}

$H(\hat{C})$: calor neto ganado por un cuerpo durante un ciclo completo \hat{C}

J : factor de conversión para pasar obtener la cantidad de calor correspondiente a una cantidad de proceso de trabajo

$\tilde{\lambda}$: calor latente: $\tilde{\lambda} \equiv \frac{\partial H}{\partial V}$

p : presión (homogénea)

s : calor específico: $s \equiv \frac{\partial H}{\partial \theta}$

1^{er} teorema de Owen referido⁸¹:

Sea F un cuerpo fluido homogéneo. Las siguientes condiciones son equivalentes:

(1) $W(\hat{C}) = J \cdot H(\hat{C})$ para cada ciclo \hat{C} de F ;

(2) existe una función continua dos veces diferenciable $E: \Omega \rightarrow \Re$ tal que

$$\frac{\partial E}{\partial V} = J \cdot \tilde{\lambda} - p; \quad \frac{\partial E}{\partial \theta} = J \cdot s$$

(3) p , $\tilde{\lambda}$ y s satisfacen

$$\frac{\partial (J \cdot \tilde{\lambda} - p)}{\partial \theta} = J \cdot \frac{\partial s}{\partial V}$$

■ Nota adjunta al 1^{er} teorema referido de Owen:

La demostración de este teorema se basa en una definición previa de la función de energía E .

■ El diagrama de la página siguiente es homólogo al de la sección 3.3. de este capítulo. En este capítulo está presente el corolario 0 de PQW y la proposición 0.2. Si se tiene en cuenta estas proposiciones, y el hecho de que la condición 1) del 1^{er} teorema de Owen se refiere a ciclos termodinámicos asociados a ciclos (es decir, ciclos \hat{C} que afectan a sistemas fluidos homogéneos) donde se desarrollan trabajos y calor, se puede llegar a la conclusión de que la condición 1) de dicho teorema conlleva PQW y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1^a Especie* en el contexto de la construcción empírica de Q y W . Por otra parte, se vislumbra que la condición 2) conlleva que E es función de estado (cuyo dominio son las ternas (V, p, θ)) tal que su incremento ΔE se calcula a partir de los parámetros sistémicos (V, p, θ) considerando cómo se calculan W y Q a partir de los procesos determinados por estados determinados con dichos parámetros sistémicos.

Si se tiene en cuenta la conclusión relativa a lo que conlleva la conclusión 1) y la 2) del *1^{er} teorema de Owen*, así como el diagrama 1 de la sección 3.3., se llega a la conclusión de que 1) ha de ser equivalente a 2), lo cual queda reflejado de manera más concreta en el diagrama que sigue (diagrama 5).

Dado que parte del enunciado del teorema referido consiste precisamente en la aseveración de que es lógicamente verdadero el bicondicional $[(1) \Leftrightarrow (2)]$ ⁸², y dada la naturaleza de los enunciados (1) y (2), el teorema antedicho consiste en un bicondicional $A_1 \Leftrightarrow C_1$ que es lógicamente verdadero.

⁸¹Owen, David R., *A first course in the mathematical foundations of thermodynamics*, Springer-Verlag, New York, 1984, página 12.

⁸²(1) y (2) corresponden a las dos primeras condiciones del teorema antedicho.

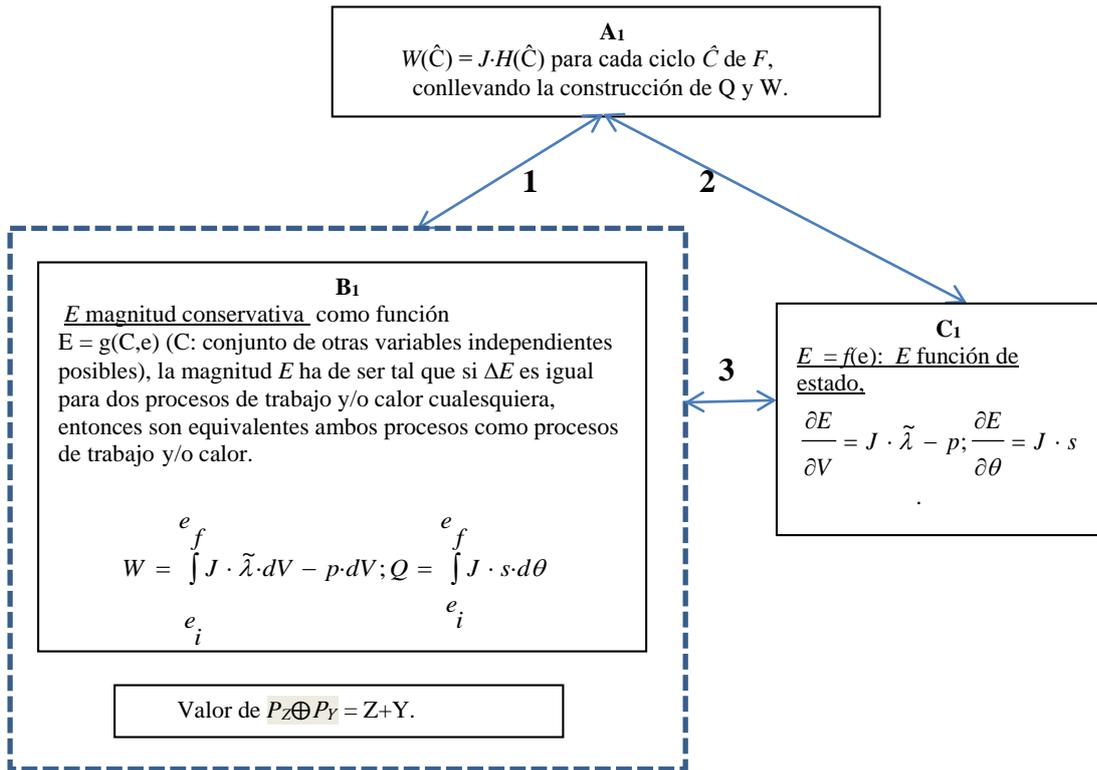


DIAGRAMA 5

La condición (2) que aparece en el mismo teorema conlleva que existe una función continua dos veces diferenciable $E: \Omega \rightarrow \mathfrak{R}$ que satisface un par de propiedades indicadas en el enunciado (ver precisamente la condición (2)): E es una función que se aplica a los elementos de Ω , siendo Ω el conjunto de todos los estados posibles parametrizados mediante pares ordenados (θ, V) . El detalle de cómo están parametrizados los estados muchas veces es pasado por alto en lo concerniente a lo discutido sobre la relación entre E como función de estado y E como magnitud conservativa; sin embargo, Owen precisa claramente la parametrización a considerar, lo cual no deja de poder ser interpretado como una manera de sacar a colación la importancia de la parametrización en torno a la concepción de E como función de estado.

Por otra parte, por lo expuesto en 3.3., la condición (2) será equivalente a una condición (3) homóloga al conjunto de aseveraciones incluidas en el recuadro 3 del diagrama 1 de la sección 3.3., pero considerando la parametrización de estados con ternas (p, V, θ) .

Uno de los puntos a considerar para establecer (3) es que las funciones Q y W que aparecen implicadas en el enunciado del antedicho teorema son funciones cuyo dominio son procesos de estados parametrizados con ternas (p, V, θ) , y no de otro cualquiera; de lo contrario, no sería posible ni verificar que se cumple la condición (1) ni verificar que se cumple la condición (2), y tampoco podría establecerse si (1) implica (2) o (2) implica (1).

Así, dado lo expuesto en 3.3. en el contexto de las ternas (p, V, θ) se llega a la siguiente equivalencia:

Sea la proposición existe una función continua dos veces diferenciable $E: \Omega \rightarrow \mathfrak{R}$ tal que $\frac{\partial E}{\partial V} = J \cdot \tilde{\lambda} - p; \frac{\partial E}{\partial \theta} = J \cdot s$. Sea la proposición E es una magnitud conservativa como función $E = g(C, e)$ (C : conjunto de otras variables independientes posibles), la magnitud E ha de ser tal que si ΔE es igual para dos procesos de trabajo y/o calor cualesquiera,

entonces son equivalentes ambos procesos como procesos de trabajo y/o calor,

$$W = \int_{e_i}^{e_f} J \cdot \tilde{\lambda} \cdot dV - p \cdot dV; Q = \int_{e_i}^{e_f} J \cdot s \cdot d\theta$$

Las dos proposiciones anteriores son equivalentes.

Esta equivalencia lógica constituye una proposición $B_1 \Leftrightarrow C_1$

Por otra parte, dado lo expuesto en 3.3., la condición (1) del teorema será equivalente a (3) en el contexto de los estados (p, V, θ) . Dado esto último y lo anterior se concluye que de (1) puede deducirse, considerando la parametrización de estados de fluido homogéneos, tanto (2) como (3). Es decir, de (1) puede deducirse

a) E es función de estado con unas serie de propiedades.

b) existe una magnitud E conservativa que lleva adjunta una serie de propiedades considerando también las propiedades de los procesos de calor y trabajo así como sendas construcciones de Q y W .

Es importantísimo destacar que el paso lógico desde la condición (1) a la anterior proposición *a*) se ha realizado considerando la parametrización de los estados sistémicos en pares (V, θ) , ya que los ciclos referidos con (1) son ciclos para los valores de precisamente los pares (V, θ) , y no de los valores de otras características sin ninguna relación con V o θ . Esto contrasta con el hecho no justificable, pero extendido, de que al aseverar el cumplimiento de la conservación de E se obvие toda referencia explícita a la parametrización de los estados sistémicos.

De la conclusión *b*) se puede empezar a esbozar entonces un enunciado termodinámico del tipo $A_1 \Leftrightarrow B_1$, habiendo tomado la proposición (1) del antedicho teorema de Owen. De hecho, de las equivalencias concretadas $A_1 \Leftrightarrow C_1$ y $C_1 \Leftrightarrow B_1$ se puede deducir lógicamente una equivalencia concretada tipo $A_1 \Leftrightarrow C_1$ que relacione la conservatividad de E con PQW y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*.

3.4.5.3.2.2. La implementación de Owen de enunciados A_2 y C_2 termodinámicos tales que $A_2 \not\equiv C_2$ y $C_2 \not\equiv A_2$

Análisis del 2º teorema de Owen referido

A continuación se hablará del 2º teorema de Owen referido. Se trata de un teorema más general que el anterior de Owen presentado. Este 2º teorema obedece al esquema $A \Leftrightarrow C$ o, más específicamente, al esquema $A_2 \Leftrightarrow C_2$. Se ha de aclarar de entrada que el enunciado que se presenta a título de 2º teorema de Owen no aparece explícitamente en la obra de Owen, pero es equivalente a uno que sí aparece explícitamente en la misma. Esto es, lo que se presenta aquí es un teorema, equivalente a uno de Owen, que implementa dos enunciados A_2 y C_2 tales que $A_2 \not\equiv C_2$ y $C_2 \not\equiv A_2$.

Con este teorema se pretende dejar especificadas en el contexto general de la Termodinámica las condiciones en las que se pueda hablar de E como función de estado termodinámica. Al igual que antes, para entender el enunciado del teorema es necesario indicar previamente el significado de los términos que aparecen en el mismo; y para entenderlos con más precisión es necesario conocer las cadenas de definiciones que llevan a los términos del enunciado del teorema, desde los términos primitivos (de Owen).

El 2º teorema de Owen referido tiene implicada cierta operación sobre sistemas termodinámicos (*operación producto entre dos sistemas termodinámicos*). Así, será necesaria una explicación acerca de en qué consiste esta operación:

En lo que respecta a la termodinámica extendida de Owen, cada sistema termodinámico está caracterizado por poder presentarse en un conjunto de estados (conjunto Ω_{Σ} de estados σ), por un conjunto de procesos generadores π de estados σ (conjunto Π_{Σ} de procesos generadores π), por una función H_{Σ} que asigna a cada proceso el calor neto ganado por Σ y por una función W_{Σ} que asigna a cada proceso π el trabajo efectuado por Σ .

Aplicando la *operación producto sobre dos sistemas termodinámicos* Σ_1 y Σ_2 se obtiene un nuevo sistema ($\Sigma_1 \times \Sigma_2$) a partir de los Σ_1 y Σ_2 dados. $\Sigma_1 \times \Sigma_2$ tendrá como conjunto de estados ($\Omega_{\Sigma_1 \times \Sigma_2}$) al producto cartesiano de los respectivos conjuntos de estados, Ω_{Σ_1} y Ω_{Σ_2} , respectivamente de Σ_1 y Σ_2 ; el nuevo conjunto de procesos generadores $\Pi_{\Sigma_1 \times \Sigma_2}$ será el producto cartesiano de los respectivos conjuntos de procesos generadores Π_{Σ_1} y Π_{Σ_2} de los sistemas Σ_1 y Σ_2 ; la nueva función de calor neto ganado ($H_{\Sigma_1 \times \Sigma_2}$) será la suma de los respectivos calores netos ganados (H_{Σ_1} y H_{Σ_2}) de los sistemas Σ_1 y Σ_2 ; y la nueva función de trabajo ($W_{\Sigma_1 \times \Sigma_2}$), efectuado por el sistema $\Sigma_1 \times \Sigma_2$, será la suma de los trabajos W_{Σ_1} y W_{Σ_2} respectivamente efectuados por los sistemas Σ_1 y Σ_2 .

Otro concepto implicado en el teorema es el concepto de *preservación de la 1ª Ley con respecto a la operación producto* (la operación acabada de explicar). Para explicar este concepto se ha de partir de la versión generalizada de Owen de la 1ª Ley.

Versión generalizada de la 1ª Ley según Owen:

Sea Σ un sistema termodinámico. Para cada ciclo (π, σ) de Σ , si $H_{\Sigma}(\pi, \sigma)$ se anula, entonces lo mismo ocurre con $W_{\Sigma}(\pi, \sigma)$.

Comentarios teóricos respecto a la 1ª Ley generalizada de Owen en el contexto del 2º teorema referido de Owen:

1. Si se cumple la 1ª Ley en la versión Owen, entonces puede establecerse una relación de equivalencia entre los procesos de calor y los procesos de trabajo.
2. Para comprobar que se satisface la 1ª Ley en la versión generalizada de Owen es necesario calcular H_{Σ} y W_{Σ} , pero necesariamente esto supone considerar los parámetros que determinan los estados σ .
3. La 1ª ley generalizada de Owen abarca, considerando la sección 3.2. de este capítulo, la *imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie*.

■ A continuación una explicación del concepto de *preservación de la 1ª ley con respecto a la operación producto*:

Sea Σ un sistema termodinámico y sea G un gas ideal. Se dice que Σ y G preservan la 1ª ley con respecto a la operación producto si tales sistemas satisfacen la siguiente condición:

Si Σ obedece la 1ª Ley, entonces también la obedece el sistema producto $\Sigma \times G$.

2º teorema de Owen referido⁸³

3Sea Σ un sistema termodinámico y sea G un gas ideal. Supóngase que Σ y G preservan la 1ª Ley con respecto a la operación producto. Se sigue que Σ obedece la 1ª Ley si, y sólo si, para cada estado σ_0 de Σ existe exactamente una función E^0 de energía para Σ que se anula en un determinado estado σ_0 con respecto al cual se calculan los valores de E^0 , o lo

⁸³Esta versión de un teorema de Owen puede deducirse de uno presente en *A first course in the mathematical foundations of thermodynamics*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

En la versión original del teorema el consecuente es que para todo ciclo termodinámico se cumple

$\left(\frac{R}{\lambda}\right) H_{\Sigma}(\pi, \sigma) = W_{\Sigma}(\pi, \sigma)$; ahora bien, teniendo en cuenta la sección 3.2. de este capítulo, esto a su vez

equivale a que existe una función E^0 indicada en el enunciado de la versión introducida aquí.

que es lo mismo desde el punto de vista físico, existe exactamente una función termodinámica del tipo $E^0: \Omega \rightarrow \mathfrak{R}$ tal que $E^0(\sigma^0) = 0$ y

$$\rho_\pi \sigma_1 = \sigma_2 \Rightarrow E^0(\sigma_2) - E^0(\sigma_1) = \left(\frac{R}{\lambda}\right) H_\Sigma(\pi, \sigma_1) - W_\Sigma(\pi, \sigma_1)$$

La función E^0 está dada por la fórmula

$$E^0(\sigma) = \left(\frac{R}{\lambda}\right) H_\Sigma(\pi, \sigma^0) - W_\Sigma(\pi, \sigma^0)$$

para cada proceso generador π tal que $\rho_\pi \sigma^0 = \sigma$

Obsérvese el papel fundamental que juega en el antedicho teorema la *1ª Ley* en la versión generalizada de Owen.

■ **Notas terminológicas:**

1. “ $\rho_\pi \sigma_1 = \sigma_2$ ” significa que σ_2 es el estado resultante de una transformación ρ_π inducida por un π que parte del estado σ_1 .
2. R : número positivo que corresponde a la constante universal de los gases.
3. λ : número positivo que es la constante de la siguiente relación válida para los gases

ideales: $\tilde{\lambda} = \frac{\lambda \theta}{V}$, donde $\tilde{\lambda}$ es la función de calor latente, que el caso de un gas ideal

tiene como variables independientes θ y V .

Lo que sigue es una exposición que explica lo representado en el diagrama siguiente, que es homólogo al diagrama de la sección 3.3. de este capítulo.

El diagrama siguiente refleja (ver su recuadro A) que la versión de la *1ª Ley* según Owen conlleva, como puede vislumbrarse por su referencia a procesos de W y/o Q en procesos cíclicos (afín a la de la condición (1) del *1er* teorema de Owen aludido), PQW y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* en el contexto de la parametrización generalizada de Owen para los estados termodinámicos; esto se justifica en base a lo expuesto en la sección 3.2. de este capítulo; se advierte, no obstante, que sin considerar parametrización \mathfrak{P} alguna para los estados sistémicos no es lícito afirmar que (1) conlleva PQW , el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, y los conceptos de Q y W , en relación a los cuales establecer una magnitud física de E . Por otra parte, se vislumbra que el otro miembro de la equivalencia asociada al *2º teorema de Owen* conlleva que E es función de estado tal que su ΔE se calcula según una determinada fórmula cuyo dominio es el de las sucesiones de estados termodinámicos generalizados según Owen (ver recuadro C). Esto último corresponde a la condición (2) del *1er* teorema de Owen referido, y es homólogo al recuadro B del diagrama de la sección 3.3. de este capítulo.

En el recuadro B aparece reflejado lo concerniente a la conservatividad de E y aquellas propiedades con las que ha de ir adjunta para que pueda hablarse de equivalencia entre el contenido del recuadro B con el A, y el B con el C.

Antes de llegar a conclusiones sobre las relaciones de la conservatividad de E con E como función de estado se exponen a continuación una serie de comentarios relativos al contexto del *2º* teorema referido de Owen.

El *1er Teorema de Owen* se refiere a los cuerpos fluidos homogéneos, y se puede considerar que el teorema acabado de enunciar es una generalización del *1er Teorema* de Owen enunciado. Para llegar al *2º teorema* de Owen se parte de consideraciones referidas a los sistemas termodinámicos en general; en el *2º teorema* de Owen considerado está

implicada la condición más general posible (según las concepciones de Owen) para la que se puede hablar de una magnitud E conservativa en un sentido puramente termodinámico. Éstos están precisados por Owen desde un punto de vista formal, aunque no tanto desde un punto de vista físico. Para estos sistemas termodinámicos se puede hablar, por la propia definición de sistema termodinámico, de calor H y trabajo W , pero la parametrización \mathbb{P} de los estados sistémicos está determinada de forma más abstracta que antes (para ganar en generalidad): estos sistemas termodinámicos generalizados de Owen conllevan implícitamente una serie de condiciones que han de cumplir los estados termodinámicos y los procesos termodinámicos de cambio de fase.

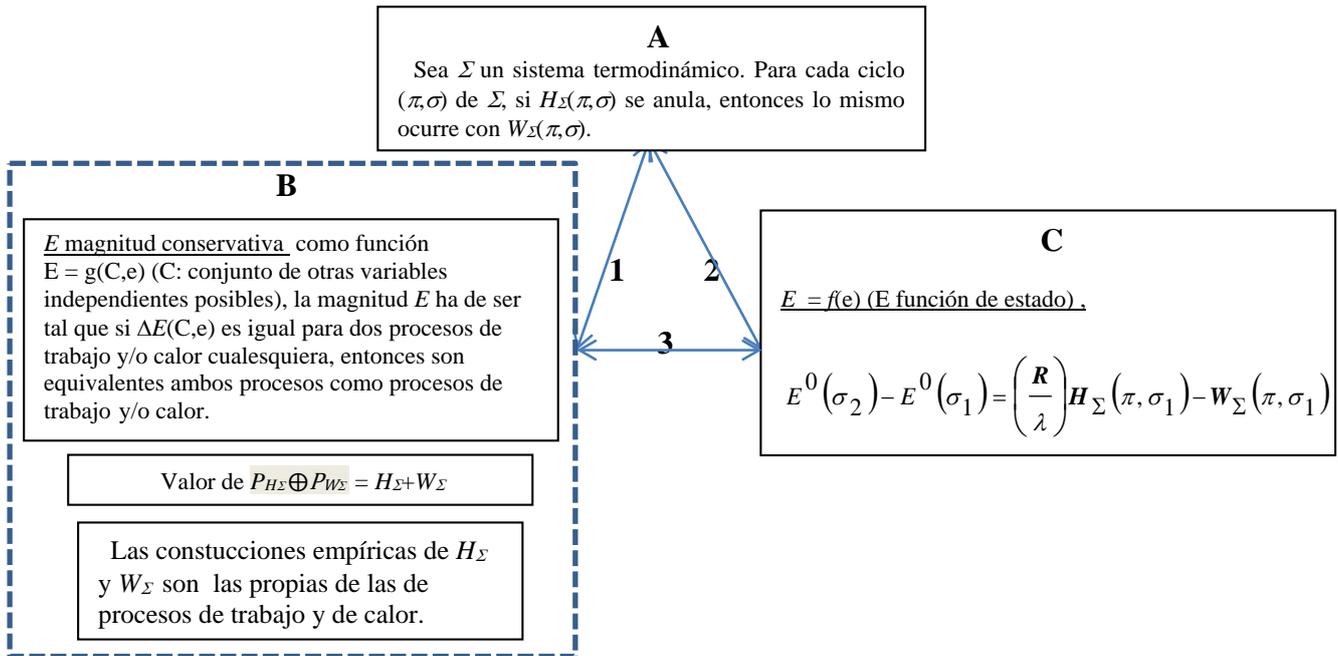


DIAGRAMA 6

Diagrama, homólogo al de la sección 3.3. de este capítulo pero en el contexto de los estados de la termodinámica extendida de Owen. Representa las relaciones entre PQW , $PIMPI$ ⁸⁴, la concepción de E como magnitud conservativa y la concepción de E como función de estado.

Del hecho de que se hable de calor H para estos sistemas se colige que la temperatura pertenece en principio al conjunto de los parámetros de los estados sistémicos ahora considerados; del hecho de que se hable de trabajo W se colige que se cuenta ahora con parámetros asociados a la magnitud de W , pero considerando trabajo desde un punto de vista más general (en esta categoría entraría, por ejemplo, lo que se denomina trabajo eléctrico).

En lo que respecta a los parámetros asociados a la magnitud de W , cabe considerar, por ejemplo, que al respecto hay parámetros para determinar deformaciones mecánicas de sistemas termodinámicos (como la que sufre un gas clausurado en un cilindro cuyo volumen se disminuye desplazando un émbolo), que son los parámetros asociados a los trabajos puramente mecánicos que se pueden relacionar con el calor H (como estimó Carathéodory explícitamente en consonancia con su terminología implicada en su formulación termodinámica); y cabe considerar que hay parámetros de traslación del sistema termodinámico en conjunto sin deformaciones del mismo (que son parámetros para un tipo de trabajo mecánico no relacionado con el calor H). Además de todos estos parámetros asociados a la magnitud W , para estos sistemas termodinámicos generalizados

⁸⁴ $PIMPI$: Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie.

de Owen puede hablarse de otros parámetros relacionados con el cálculo de W , ya sean eléctricos, químicos, etc (en el contexto generalizado de Owen W es un concepto de trabajo que va más allá del mero trabajo mecánico).

En la perspectiva de termodinámicas extendidas como la de Owen, uno puede encontrarse con que E no se conserve en caso de que, por ejemplo, se contemple la posibilidad de trabajo eléctrico y no obstante el concepto energético de E establecido estuviese limitado a la tradición de las máquinas térmicas iniciada con Carnot. Esto ocurriría en caso de conversiones de calor H en, por ejemplo, lo que se denomina trabajo eléctrico. Así, para estos sistemas termodinámicos de Owen se ha de extender el *Principio de Conservación de la Energía Termodinámica* más allá de la tradición de las máquinas térmicas, esto es, se ha de considerar para los mismos que la energía no sólo se “transforma” de calor en trabajo de deformación (o viceversa), que también la energía se puede “transformar” de otras maneras como ocurre cuando un proceso calorífico se transforma en proceso eléctrico como pasa en el caso de los transductores consistentes en termopares).

En resumen, las condiciones que impone Owen en la definición de sistema termodinámico garantizan que los estados termodinámicos se precisen siempre indicando la temperatura θ y los valores de los parámetros específicos para hablar de trabajos de deformación u otros.

Se pasa ahora a la relación entre la conservatividad de E con E como función de estado.

El 2º teorema considerado de Owen tiene la estructura lógica $[(1) \Leftrightarrow (2)]$, donde (1) es que Σ obedece la 1ª Ley, y (2) que para cada estado σ^0 de Σ existe exactamente una función E^0 de energía (cuyo dominio es Ω_Σ) que se anula en σ^0 y que cumple la serie de condiciones que figuran en (2). Obsérvese que en (2) está implicada la concepción de E como función de estado inherentemente asociada a los procesos de trabajo y calor.

Por tanto, considerando lo expuesto en la sección 3.3., queda asentado que el antedicho teorema de Owen conlleva una proposición termodinámica del tipo $A_2 \Leftrightarrow C_2$; es decir, con tal teorema queda fijado que la condición (1), que a fin de cuentas es una proposición tipo A_2 ⁸⁵, es una condición necesaria y suficiente para que exista una única función de E que sea función de estado con las propiedades que lleva adjuntas, es decir, una proposición tipo C_2 (ver recuadro C del diagrama 6).

Ahora bien, E queda en la termodinámica extendida de Owen como función cuyo dominio es un conjunto de estados σ cuya determinación física ha de ser coherente con la condición fundamental del teorema (“ Σ y G han de preservar la 1ª Ley respecto a la operación producto”) y las demás condiciones implicadas en el teorema. Si se profiere el enunciado (1) en un contexto inherentemente asociado a la Termodinámica, se ha de invocar implícitamente unos procedimientos de asignaciones de valores para las funciones H y W , que son funciones concernientes a procesos termodinámicos (sucesiones de estados termodinámicos). Para establecer estas asignaciones se ha de haber establecido previamente una forma de determinar tales estados termodinámicos sistémicos. En el mundo de la física, la determinación de los estados sistémicos consiste en una serie de medidas establecidas en base a una serie de conceptos métricos. Estos conceptos métricos aplicados para determinar los estados físicos son lo que muchas veces se denominan parámetros. Resulta entonces que, en el contexto del 2º teorema de Owen referido, las propias determinaciones físicas de los valores de la función de trabajo W y de la función de calor Q están conllevadas ya las parametrizaciones de los estados sistémicos σ .

⁸⁵La proposición A_2 corresponde aquí a la 1ª Ley en versión generalizada de Owen, asociada a todo ciclo completo \hat{C} de estados sistémicos de sistemas termodinámicos.

Analizando la manera en cómo (2), desde un punto de vista lógico-conceptual, está completamente implicado por (1) se vislumbra que no es posible que el conjunto de estados Ω_Σ de (2) sea diferente del conjunto de estados de (1). Así, si se ha de emplear una determinada parametrización de los estados \mathbb{P} para verificar que se cumple (1). Esta parametrización \mathbb{P} ha de ser la misma que la parametrización implicada en el enunciado (2) (que está lógico-conceptualmente implicado por el enunciado (1)), y viceversa, la parametrización \mathbb{P} invocada para los estados sistémicos del dominio de E establecida con (2) ha de ser la misma que la parametrización \mathbb{P} invocada con la aseveración de (1).

Por otra parte, no toda parametrización \mathbb{P} de estados sistémicos puede ser considerada para aplicar el teorema antedicho, ya que éste conlleva la 1ª Ley generalizada de Owen, y esta última conlleva, a su vez, en cuanto proposición termodinámica, los conceptos de trabajo W y calor H , que son conceptos a los que no se les puede asociar cualquier tipo de parametrización posible, sino la que esté asociada a los cálculos de W y H .

En lo que respecta a establecer una equivalencia $C_2 \Leftrightarrow B_2$, basta concretar en el contexto de los estados de la termodinámica extendida de Owen la equivalencia que figura en el diagrama de la sección 3.3. al respecto de la relación entre la conservatividad de E y E como función de estado, o también al diagrama 5 de esta sección, que a fin de cuentas es una concreción del diagrama de la sección 3.3. Así, se concluye la siguiente equivalencia tipo $C_2 \Leftrightarrow B_2$:

Sea la proposición $E = f(e)$ (E función de estado) y .

$$E^0(\sigma_2) - E^0(\sigma_1) = \left(\frac{R}{\lambda}\right) H_\Sigma(\pi, \sigma_1) - W_\Sigma(\pi, \sigma_1).$$

Sea la proposición

- 1) E es una magnitud conservativa como función $E = g(C, e)$ (C : conjunto de otras variables independientes posibles)
- 2) La magnitud E ha de ser tal que si $\Delta E(C, e)$ es igual para dos procesos de trabajo y/o calor cualesquiera, entonces son equivalentes ambos procesos como procesos de trabajo y/o calor.
- 3) El valor de $P_{H_\Sigma} \oplus P_{W_\Sigma} = H_\Sigma + W_\Sigma$
- 4) Las construcciones empíricas de H_Σ y W_Σ son las propias de las de procesos de trabajo y de calor.

Las dos proposiciones anteriores son equivalentes.

En lo que respecta a asentar una proposición termodinámica $A_2 \Leftrightarrow B_2$, se puede asentar una si en el marco de la parametrización extendida de Owen se considera lo expuesto en la sección 3.3.. Según lo expuesto en la sección 3.3., de PQW , , y de las construcciones empíricas de W y Q , se puede deducir, en dicha parametrización, la conservatividad de E junto con que el valor de $P_{H_\Sigma} \oplus P_{W_\Sigma}$ es $H_\Sigma + W_\Sigma$, sin olvidar sendas construcciones de H_Σ y W_Σ .

Conclusión para una proposición termodinámica $B_2 \Leftrightarrow C_2$

Dado que se ha asentado una proposición termodinámica $A_2 \Leftrightarrow C_2$ en el marco de la parametrización extendida de Owen y otra $A_2 \Leftrightarrow B_2$ en el marco de la misma parametrización, se está entonces en disposición de asentar una proposición termodinámica $B_2 \Leftrightarrow C_2$ en el marco de tal parametrización. Así, se concluye que para unas determinadas parametrización de los estados sistémicos es posible relacionar un Principio de Conservación de E (en forma de enunciado con contenido efectivamente empírico) para sistemas termodinámicos con que la energía termodinámica E es función

de estado junto con una serie de propiedades específicas (las presentes en la condición (2) del 2º teorema de Owen referido); sin embargo, ello no es cierto para una parametrización de los estados sistémicos que no sea inherente a las condiciones que Owen impone en su definición de sistema termodinámico o que no sea aplicable para calcular valores de Q o de trabajo W de deformación, u otros tipos de trabajos.

3.5. Sobre el establecimiento de un nuevo enunciado general de la 1ª Ley

Para el 2º teorema antedicho se parte del conjunto maximal de casos para los cuales se puede establecer un concepto termodinámico de E como función de estado que además sea una magnitud conservativa. A través de una serie de experimentos podemos establecer un conjunto maximal de relaciones de equivalencia entre procesos termodinámicos, incluyendo nuclearmente las pertinentes a los procesos de calor y de trabajo, de manera que con estas relaciones de equivalencia podemos definir un concepto general de E termodinámica. A través de los teoremas de Owen expuestos esto se puede precisar, a pesar de que el mismo Owen no lo hace de manera explícita. Sin embargo, lo que plantea Owen no permite establecer un *Principio de Conservación de la Energía* que vaya más allá de la termodinámica extendida; en lo que respecta a la conservación de E , Owen se limita al caso de la pura termodinámica extendida, mientras que el *Principio de Conservación de E* es algo que se presenta en todas las grandes teorías físicas. Sin embargo, extendiendo ciertas conclusiones ya realizadas se está ya en condiciones de empezar a establecer un principio general de conservación de E para todos los tipos de sistemas posibles en el Universo. Si se parametrizan los estados sistémicos con los mismos parámetros con los que se establecen las relaciones de equivalencia entre procesos para definir la energía en general, entonces se podrá decir que el *Principio de Conservación de Energía* general equivale a que E es una función de estado con una serie de propiedades específicas.

¿Cuál es la ‘constante’ en la relación de equivalencia con la que se construya el concepto de E generalizada? En mi opinión, la clave para contestar la pregunta ha de ser que los procesos considerados sean todos equivalentes al de trabajo, pues considerando los orígenes de la Termodinámica no se puede concebir un concepto de E basado en una relación de equivalencia cuyo dominio no abarque los procesos de trabajo.

Para sustentar esta idea está lo expuesto en el apartado 3.4.5.3.1., al introducir en dicha sección la relación de equivalencia entre procesos físicos macroscópicos típicamente considerados en termodinámica (considerando detalladamente el experimento de Joule y los procesos de la máquina de vapor utilizando los parámetros físicos mencionados en el apartado 3.4.5.3.1.). Daado lo expuesto hasta ahora, de momento se está en condiciones de establecer una definición de relación de equivalencia entre procesos que afectan a fluidos cuyo dominio incluya propiamente los procesos de trabajo y los procesos caloríficos.

Un nuevo enunciado para la 1ª Ley Generalizada

Sea la magnitud E que se construye partiendo de la relación de equivalencia R entre procesos entre los que está el proceso de trabajo. E será función de estado para el conjunto de estados establecidos en función de los mismos parámetros empleados en las condiciones implicadas en la definición de R (entendiendo que un requisito para ser función de estado es que su dominio esté constituido precisamente por todos los estados sistémicos físicamente posibles determinados con los parámetros prefijados).

■ El enunciado en cuestión se ha obtenido como principal conclusión extraída del conjunto de las equivalencias lógicas implicadas para materializar los esquemas triangulares presentados. Este enunciado requiere pormenores obtenibles del último de los dos teoremas de Owen expuestos anteriormente.

La insistencia en relacionar los parámetros de los estados sistémicos con la magnitud E creo que es importante también de cara a discutir cuestiones como la de la energía del Universo, asunto importante en el tema de la termodinámica cosmológica. Como señalan diversos autores, entre los que está precisamente Lawrence Sklar, el tfd es un sistema especial que no puede ser tratado de la misma manera que los sistemas que normalmente se tratan en Termodinámica⁸⁶. Así, uno de los asuntos de fondo en tal problemática es que no se pueden traspasar directamente al Universo, sin previo análisis, los mismos parámetros físicos que se utilizan para los sistemas convencionales. El hecho de que haya una relación íntima de tales parámetros físicos con la magnitud de E , y con la *1ª Ley*, justifica tal aseveración.

3.6. Construcción de la magnitud E sin hacer referencia explícita a los procesos termodinámicos cíclicos

Las diferentes construcciones de la magnitud E que se han expuesto de una manera u otra tienen en común basarse en al menos una ley termodinámica referente explícitamente a los procesos termodinámicos cíclicos (o ciclos termodinámicos). En esta referencia fundamental a los ciclos termodinámicos está inherentemente implicada la aplicación del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, principio fundamental en el contenido empírico esencial del *Principio de Conservación de la Energía*.

Sin embargo, el dominio del propio *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* también incluye procesos termodinámicos no cíclicos. Por tanto, en principio no hay motivo para que parte de las leyes subyacentes en la construcción de E , una de las magnitudes fundamentales de la Termodinámica, estén restringidamente referidas a procesos cíclicos. Además, está el problema teórico de que darle un papel especialmente fundamental a los procesos cíclicos apantalla el papel fundamental que en general tiene el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*.

En la parte 5 de este ensayo, hay un apéndice que trata de manera compendiada la construcción conceptual de E por parte de Ricou⁸⁷, que se caracteriza precisamente por no hacer referencia especial a los procesos cíclicos, manteniendo en todo momento referencia al dominio de todos los procesos termodinámicos en general (considerar que todo proceso cíclico puede considerarse como concatenación de procesos no cíclicos).

⁸⁶De hecho, el Universo no se puede caracterizar por sus interacciones con otros sistemas, puesto que el Universo, por su propia definición, no interacciona con nada.

⁸⁷Ver el artículo, de Ricou, *The laws of Thermodynamics for Non-Cyclic Processes*, capítulo 6 de *News Perspectives in Thermodynamics*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

4

RECONSTRUCCIÓN DE LA TEORÍA DE LAS TRANSFORMACIONES EN LA 1ª FASE DE LA 2ª ETAPA CLAUDIANA

Dado lo que comúnmente se entiende por enunciado formal, la 1ª fase de la 2ª etapa claudiana (la etapa crucial claudiana), resulta no estarlo (al menos en los cánones contemporáneos). Así, ha sido necesario, en pos de conseguir comparaciones lógicamente claras con otras termodinámicas, reestructurar esta parte clave de la termodinámica claudiana. Este capítulo trata de la reconstrucción de una de las partes fundamentales de la etapa crucial claudiana: la teoría de las transformaciones de calor en trabajo y viceversa.

El estudio de estas transformaciones era precisamente objeto principal de la Termodinámica en sus primeros 50 años, puesto que las máquinas térmicas fueron el 1º objeto de estudio de la misma (de hecho, son inherentes al origen de esta disciplina), y se trata de un tema directamente implicado en el estudio teórico de las máquinas térmicas, las cuales a fin de cuentas son dispositivos que transforman calor en trabajo (o viceversa).

4.1. Sobre las transformaciones de Clausius

Desde el punto de vista teórico, para recalcar la importancia de lo tratado en este capítulo, de entrada se señala que el 1º concepto entrópico de Clausius es un concepto métrico construido sobre una relación R cuyo dominio es precisamente el conjunto de las transformaciones de calor en trabajo y viceversa, transformaciones denominadas aquí con el término “transformaciones claudianas”.

La caracterización de dichas transformaciones está vinculada con los aspectos de las máquinas térmicas en perspectiva tecnocientífica. Básicamente, estas transformaciones consisten en cambios de procesos caloríficos a procesos de trabajo (o viceversa).

El ejemplo paradigmático de transformación calor-trabajo es la que se produce cuando tras llenarse de gas un cilindro hueco metálico con émbolo, el cilindro se pone en contacto con una fuente de calor (o fuente térmica). El calor que recibe el cilindro se transfiere al gas de su interior, y a continuación el émbolo es desplazado por la acción de trabajo que desarrolla el gas como consecuencia del calor absorbido, que le permite ejercer presión sobre el émbolo (desplazándolo): se produce una transformación de calor (el recibido por el gas) en trabajo (el desarrollado por el gas).

En términos abstractos, dado que entre procesos de trabajo y procesos caloríficos existe una relación de equivalencia (ver sección 3.1. de la 1ª parte) que interpretada aristotélicamente conlleva la idea de que algo común subyace entre calor y trabajo, el paso de calor a trabajo (o viceversa) puede vislumbrarse como cambio de manifestación de lo que comúnmente subyace en ambos tipos de proceso. Así, desde un punto de vista aristotélico resulta lícito hablar de que hay transformación (transformación claudiana) cuando al desarrollarse paulatinamente una cantidad de proceso de trabajo (o bien calorífico) se va desarrollando concomitantemente una cantidad de proceso calorífico (o bien de trabajo) a la vez que la cantidad de trabajo (o bien de calor) que se había manifestado va desapareciendo -puesto que se va transformando en calor (o bien en trabajo). Es decir, se habla de que en tales transformaciones un determinado tipo de proceso va transformándose en otro tipo de proceso.

Los procesos de trabajo pueden conllevar otros efectos aparte de desplazamientos mecánicos, como calentamientos por fricción, procesos de convección, turbulencias, vibraciones, etc. Estos fenómenos en determinadas circunstancias tienen evoluciones relativamente regidas por leyes macroscópicas específicas, como es el caso de los calentamientos por fricción, pero en otras no es así, como ocurre con las turbulencias. Un proceso de fricción mecánica (que es un trabajo) puede ir seguido de una transferencia

calorífica a través de un calentamiento de material. Cuando ello ocurre de hecho se está ante una transformación clausiana de trabajo en calor.

El proceso de trabajo asociado a una transformación clausiana puede ser externo o interno. Por proceso de trabajo externo se ha de entender desplazamientos en la frontera del sistema por acción de fuerzas externas, mientras que por proceso de trabajo interno se ha de entender desplazamientos en el sistema o en su frontera a causa de la aparición de la acción de fuerzas internas (la aparición de la acción interna de fuerzas puede deberse, por ejemplo, a transferencias caloríficas o a radiaciones electromagnéticas). Por ejemplo, un proceso de convección es un caso de proceso asociado a un trabajo interno (es decir, a un proceso de trabajo que se desarrolla por la aparición de la acción de fuerzas internas del sistema dado), puesto que una convección consiste en el fondo en desplazamientos de partes internas del sistema, desde la zona próxima a la fuente de calor a la zona opuesta, debido al empuje que afecta a las partes menos densas en un fluido; otro ejemplo es el de cambio de fase (o de estado físico), pues un cambio de fase siempre va acompañado de cambio de volumen producido por la aparición de la acción de fuerzas internas. En general, estos cambios internos son originados a su vez por procesos externos (en el caso de la convección, ésta es causada por la transferencia calorífica de la fuente térmica en contacto con el recipiente del sistema). A señalar que las cantidades asociadas a los procesos de trabajo interno son, por lo general, relativamente más complejas de medir.

Clausius consideraba que cualquier proceso termodinámico puede aprehenderse como concatenación de subprocesos termodinámicos ('diferenciales' o no según el caso) que o bien son isotérmicos (sistema y entorno permanezcan a igual temperatura durante el suproceso) o bien adiabático-Clausius. Así, en función de lo que consideraba Clausius cabe pensar que las transformaciones básicas (aquellas tales que cualquier transformación clausiana es combinación de algunas de ellas) han de corresponder o bien a procesos isotérmicos o bien a procesos adiabáticos. Cuando se produce un proceso isotérmico la transformación clausiana que le corresponde consiste en una transformación en trabajo (externo o interno) de transferencia calorífica a T constante (o viceversa); cuando se produce un proceso adiabático-Clausius, a efectos es una transformación 'nula' porque no hay transformación de calor en trabajo o viceversa en proceso adiabático-Clausius.

El caso más simple de proceso isotérmico es la expansión/compresión isotérmica de gas ideal encerrado en cilindro con una pared móvil. Otro caso clave de proceso isotérmico es el cambio de fase a presión constante. Si *de facto* hay cambio de temperatura reversible-Clausius, éste puede analizarse, según estimaba Clausius, como concatenación de diferentes pares conformados por una transformación 'isotérmica diferencial' con una transformación 'nula diferencial'.

Cuando se establece una concatenación de transformaciones clausianas isotérmicas de calor en trabajo a temperatura T_1 seguida, tras haberse producido un proceso adiabático (transformación nula) de una de trabajo en calor a temperatura T_2 , en el contexto clausiano se habla de una *transformación de proceso calorífico a temperatura T_1 en proceso calorífico a temperatura T_2* , o sea, de transformación de calor a T_1 en calor a T_2 (a pesar de que hay interpuesto un proceso de trabajo); ahora bien, en el contexto de las transformaciones clausianas esto no deja de ser una manera de hablar a fin de cuentas.

4.1.1. ► Transformaciones clausianas especiales importantes ◀

4.1.1.1. Las transformaciones clausianas asociadas a cambios de fase

El cambio de fase a presión constante es un caso importante de transformación clausiana básica en el ámbito de los procesos reversible-Clausius con cambio de fase⁸⁸.

⁸⁸Ejemplos de cambio de fase son las transformaciones de líquido en gas, sólido en líquido, sólido en gas, etc. En física se prefiere sobre todo utilizar el término "cambio de fase" antes que el término "cambio de estado físico" a la hora de referirse a estas transformaciones.

Parte de la importancia de los cambios de fase a presión constante estriba en que son fundamentales en el campo de la tecnociencia, y es que incluso las turbinas y los refrigeradores actuales son sistemas que participan en procesos que desarrollan transformaciones clausianas con cambios de fase. Si se pasa de líquido a gas, puede tornarse perfectamente a la situación inicial de líquido quedando el entorno del sistema como al principio; análogo comentario puede decirse de los cambios de sólido a líquido, de sólido a gas, y de un estado alotrópico a otro correspondiente de una misma sustancia. Ahora bien, un cambio de fase de líquido a gas, por ejemplo, requiere de por sí de una cierta cantidad de transferencia calorífica que no se transforma en trabajo externo; esto es, al pasar de líquido a gas no todo el calor transferido sobre el líquido no se transforma en trabajo externo, sino en trabajo interno para superar las fuerzas de cohesión entre las moléculas de un líquido. Este calor ‘perdido’ (que no se transforma en trabajo) no se transfiere al entorno; por el *Principio de Conservación de la Energía*, este trabajo interno que aparece ha de resultar de la transformación del calor transferido en trabajo interno, y actualmente a ese calor que se transforma en trabajo interno se le denomina *calor latente*.

Por la reversibilidad-Clausius de los procesos de cambio de fase a presión constante (lo que implica que no es necesario gastar trabajo del entorno en la vuelta del sistema a la situación inicial en estos cambios de fase a presión constante) resulta que la transferencia calorífica ‘perdida’ al pasar de líquido a gas se puede recuperar (del propio sistema) al pasar de gas a líquido a presión constante en el proceso de vuelta a la situación inicial. Esto implica que *de facto* los rendimientos de ciclos reversible-Clausius constituidos por cambios de fase pueden equipararse a los rendimientos de ciclos reversible-Clausius que no contienen cambios de fase. Comentarios análogos pueden establecerse para los otros procesos de cambio de fase a presión constante.

Desde el punto de vista microscópico Clausius consideraba que la acción de un proceso calorífico conllevaba en general lo que él denominaba disgregación del sistema (o concentración del sistema en caso contrario)⁸⁹. De esta manera, en el dominio de los cambios de fase, como es el caso del cambio fase líquida a fase gaseosa, se produce un proceso de trabajo interno ‘visible’ (y, por tanto, macroscópico) de disgregación de las moléculas de agua para conformar un sistema en las que las mismas permanecen más ‘libres’ en su movimiento (fase gaseosa).

En la perspectiva contemporánea, la disgregación clausiana en el ámbito de los cambios de fase corresponde a la transferencia energética que conlleva específicamente la ruptura de los enlaces inherentes entre microconstituyentes, lo cual corresponde a un tipo de proceso de trabajo interno⁹⁰. Ahora bien, desde el punto de vista puramente macroscópico, lo esencial de un cambio de fase es que durante su desarrollo se produce un cambio en el propio conjunto de parámetros macroscópicos con los que se describe macroscópicamente el sistema. De aquí que virtualmente cualquier cambio de fase real pueda ser considerado como una concatenación de un cambio que sólo afecte al conjunto de parámetros sistémicos (‘puro cambio de fase’) con un subsiguiente proceso de trabajo externo, calorífico o nada de éstos. Un ejemplo de cambio de fase sin más, en el sentido de que puede tratarse como mero cambio de parámetros de estado sin proceso externo de trabajo o calorífico, es la expansión Joule-Kelvin (en la que inicialmente el sistema está en fase

⁸⁹Clausius consideraba que el incremento de disgregación molecular es la acción por medio de la cual el calor desarrolla trabajo. Al respecto ver página 91 de la traducción americana editada por Philos. Mag. de *Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die Arbeit innere*.: “Since the increase of disgregation is the action by means of which heat performs work, it follows that the quantity of work must bear a definite ratio de quantity by which the disgregation is increased.”

⁹⁰Este tipo de trabajo interno es afín al subyacente en la concepción de *función de trabajo* presente ya en los primeros estudios del efecto fotoeléctrico, hacia 1887 con Henrich Hertz.

gaseosa); esto es así porque en una expansión Joule-Kelvin hay cambio de fase sin trabajo externo ni proceso calorífico alguno.

4.1.1.2. Las transformaciones clausiana nulas

Otro tipo de transformación clausiana a considerar es lo que aquí se denomina *transformación nula*. Una transformación nula corresponde a un proceso Pr en el que no hay cambio de tipo de proceso, esto es, a efectos son nulas en el contexto de las transformaciones clausianas. Ejemplos de transformaciones nulas básicas son las asociadas a procesos reversibles-Clausius que además son adiabático-Clausius (un proceso adiabático-Clausius es uno en el que no se desarrolla transferencia calorífica alguna⁹¹). En estas transformaciones hay un trabajo externo (entre entorno y sistema M) que no se transforma en transferencia calorífica, y al no existir fricción (pues es reversible-Clausius el proceso asociado) no cabe esperar calentamiento por fricción, o vibraciones, en calidad de causa de transferencia calorífica subsiguiente.

4.1.2. ► Clasificación cualitativa de las transformaciones clausianas ◀

Lo expuesto sobre los tipos de transformaciones clausianas y los tipos de procesos inherentes a las mismas queda compilado con la siguiente tabla:

TIPOS DE TRANSFORMACIONES CLAUSIANAS			
Tipo final de proceso / Tipo inicial de proceso	Trabajo interno (W_{int})	Trabajo externo (W_{ext})	Calor (Q)
Trabajo interno (W_{int})	Transformación nula	Transformación $W_{int}-W_{ext}$	Transformación $W_{int}-Q$
Trabajo externo (W_{ext})	Transformación $W_{ext}-W_{int}$	Transformación nula	Transformación $W_{ext}-Q$
Calor (Q)	Transformación $Q-W_{int}$	Transformación $Q-W_{ext}$	Transformación nula

TABLA II

4.2. Caracterización cuantitativa de las transformaciones clausianas

Desde el punto de vista cuantitativo, en las transformaciones clausianas subyace una caracterización que sustenta uno de los conceptos fundamentales de la termodinámica clausiana: el concepto de entropía S .

Como se verá a continuación, en esta caracterización no se distingue entre trabajo externo y trabajo interno. Es decir, en lo que respecta a los aspectos cuantitativos de las transformaciones clausianas, un proceso de trabajo externo equivale a un proceso de trabajo interno mientras ambos respondan a la misma cantidad de trabajo. Lo que subyace en este criterio es priorizar como fundamental, a la hora de introducir una magnitud termodinámica sustentada en el concepto de transformación clausiana, la consideración de que al producirse una transformación clausiana se pasa de un proceso que de por sí no es reversible-Clausius (no hay procesos puramente caloríficos reversible-Clausius) a otro que sí lo es (los procesos puramente de trabajo son siempre reversible-Clausius).

⁹¹En secciones posteriores se constata que el significado de “adiabático” en Carathéodory difiere del correspondiente en Clausius.

Sea $Q(e)$ la cantidad de calor transferido entre un sistema Σ y entorno (de Σ) durante el desarrollo de un proceso Pr dado desde un estado inicial e_i de Σ hasta un estado e cualquiera determinado de Σ ; sea $W(e)$ la cantidad de trabajo transferido entre Σ y entorno durante el desarrollo de Pr desde e_i hasta el estado e . La transformación clausiana asociada a un proceso Pr que comienza en un estado e_i y acaba en un estado e_f queda caracterizada por la sucesión continua de pares $(Q(e), W(e))$ que tiene lugar desde el acaecimiento de e_i hasta el acaecimiento de e_f . Dado lo acabado de exponer, para que un proceso Pr se considere proceso a través del cual se produce una transformación clausiana Pr ha de ser tal que para todo par (e, e') $Q(e) \neq Q(e')$ y $W(e) \neq W(e')$, pues de lo contrario habría 'tramos' de Pr sin transformación de calor en trabajo (o viceversa).

Dos transformaciones clausianas Tr y Tr' son iguales si y sólo si son iguales las correspondientes sucesiones de pares $\{(Q(e), W(e))\}$, $\{(Q(e'), W(e'))\}$. Así, puede ocurrir que a dos procesos termodinámicos diferentes les corresponda una misma transformación clausiana. Por ejemplo, aunque de ninguna manera pueda decirse que sean iguales dos estados correspondientes a fases diferentes, es posible en principio que sean iguales una transformación clausiana asociada a un proceso con cambio de fase (de un sistema) y una transformación clausiana asociada a un proceso sin cambio de fase de un sistema. Dado lo anterior, y dado que para que se desarrolle una transformación es necesario que se produzca un proceso termodinámico Pr durante el desarrollo de la misma, a cada transformación le puede corresponder un conjunto infinito de procesos termodinámicos Pr . Así, para que cualquiera de las transformaciones Tr_M (aquéllas en la que un sistema fijado M interactúa con su entorno) acaezca es necesario que se desarrolle un proceso Pr consistente en una sucesión temporalmente continua de estados correspondiente al sistema M dado; y resulta que es infinito el conjunto de procesos Pr que pueden desarrollarse concomitantemente al desarrollo de una transformación Tr_M dada. Ahora bien, a cada proceso que afecta a un sistema M le corresponde una y sólo una transformación Tr_M .

El conjunto de transformaciones clausianas posibles puede escindirse en transformaciones correspondientes a procesos reversible-Clausius y transformaciones correspondientes a procesos irreversible-Clausius.

Hay dos tipos de procesos asociados a las transformaciones clausianas básicas correspondientes a procesos reversible-Clausius:

- a) los procesos isotérmicos \mathbb{P}_{RC} de expansión o de compresión sin cambio de fase.
- b) los procesos isotérmicos a presión constante con cambio de fase.

Se sabe que a presión constante los cambios de fase son isotérmicos \mathbb{P}_{RC} . En estos procesos una parte del calor transferido se transforma en trabajo externo termodinámico, pero otra parte de dicho calor transferido se transforma en trabajo interno. Puede afirmarse que en un cambio de fase a presión constante todo el calor transferido sistema-entorno se transforma íntegramente en trabajo (externo + interno). Por tanto, se concluye que la sucesión de pares $\{(Q(e), W(e))\}$ en un proceso reversible-Clausius isotérmico con cambio de fase es la misma que la de algún proceso reversible-Clausius isotérmico sin cambio de fase. Esto es, se produce una transformación clausiana idéntica a alguna transformación clausiana correspondiente a un proceso isotérmico reversible-Clausius sin cambio de fase.

4.3. Las transformaciones de referencia fundamental en el conjunto de las transformaciones Tr_M asociadas a procesos \mathbb{P}_{RC}

Resulta que cualquier transformación clausiana correspondiente a un proceso \mathbb{P}_{RC} puede segmentarse en pares concatenados formados a su vez por alguna transformación no nula

asociada a un proceso isotérmico \mathbb{P}_{RC} seguida o precedida de una transformación nula⁹². Las transformaciones básicas correspondientes a procesos isotérmicos \mathbb{P}_{RC} serán denotadas con las siglas $Tr_M RI$.

Así, es natural que precisamente sean las transformaciones $Tr_M RI$ las que Clausius considera para establecer una metrización inicial o de base para establecer una metrización en el dominio de las transformaciones clausianas, Esta metrización lleva precisamente al concepto de entropía S , tras ser extendida *a posteriori* al resto de las transformaciones Tr_M asociadas a los procesos reversible-Clausius. Así, son las más fundamentales para Clausius las transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius isotérmicos.

4.3.1. ► Características de las transformaciones asociadas a los procesos reversible-Clausius isotérmicos ($Tr_M RI$) ◀

Un caso paradigmático de proceso reversible-Clausius isotérmico es el proceso de expansión \mathbb{P}_{RC} sin cambio de fase de un gas estando en contacto térmico (a través de una pared cilíndrica que lo delimita) con una fuente calorífica a temperatura T , que comporta el empuje del gas sobre una parte móvil de la pared del cilindro (el émbolo). Al ser la fuente calorífica algo de gran capacidad calorífica, se reproduce cuasiinstantáneamente su temperatura T en el propio gas al contactar la fuente con el cilindro que lo contiene sin que la temperatura de la fuente varíe. Desde el momento en que el gas del cilindro adquiere la temperatura T , éste irá empujando el émbolo (efectuando un trabajo) sin variar su temperatura a medida que vaya recibiendo energía de la fuente. El gas del cilindro cumple la función de medio M a través del cual se realiza la transformación del calor proveniente de la fuente calorífica en trabajo realizado sobre el émbolo.

Como ejemplo de proceso de transformación Tr_M de paso de calor a una temperatura T_1 a paso de calor a temperatura T_2 , está un proceso que forma parte del ciclo de una máquina de Carnot. Tal proceso se compone de tres subprocesos: el primero consiste en la recepción de una cantidad de calor Q_1 , desde una fuente a temperatura T_1 , recibida paulatinamente por un gas encerrado en un cilindro a medida que el gas se va expandiendo empujando un émbolo sin variar ni su temperatura (la del gas) ni la de la fuente 1 (el 1^{er} subproceso consiste en una expansión isoterma del gas a la misma temperatura que la de la fuente calorífica con la que está en contacto); el 2^o subproceso consiste en la continuación de la expansión reversible-Clausius del gas empujando el émbolo, sin haber transferencias caloríficas (es decir, expansión reversible-Clausius adiabática-Clausius del gas empujando el émbolo, o si se prefiere, transformación nula), de manera que se produce una disminución de la temperatura del gas hasta alcanzar la temperatura T_2 (que es menor que T_1); el 3^{er} subproceso (y último a considerar) consiste en una transmisión de la cantidad Q_2 de calor desde el gas hasta una 2^a fuente calorífica a temperatura T_2 (este 3^{er} subproceso consiste en un proceso de compresión isotérmica del gas a temperatura T_2 mientras éste está en contacto con la fuente calorífica a temperatura T_2).

El sistema M es el ‘medio’ por el que se realizan las transformaciones indicadas. Analizando los anteriores ejemplos se puede concluir que a una misma transformación dada le puede corresponder infinitos procesos posibles por los que pueda pasar el sistema M de estados variables. Esto es, a una misma transformación Tr_M le puede corresponder infinitas sucesiones continuas de estados del sistema o medio M .

Los procesos reversible-Clausius isotérmicos son procesos ideales en el sentido de que el sistema M está en contacto con una fuente de calor (o depósito de calor, o fuente

⁹²Considérese que aunque una transformación no nula asociada a un proceso \mathbb{P}_{RC} nunca pueda además corresponder a un $\neg \mathbb{P}_{RC}$, sí puede corresponder a un $\neg \mathbb{P}_{RC}$ una transformación nula que se produzca al desarrollarse un proceso \mathbb{P}_{RC} .

térmica) tan voluminosa que puede emitir o absorber cantidades relativamente grandes de calor sin que ello afecte a su temperatura.

Una característica fundamental a considerar de las transformaciones Tr_{MRI} en general, en la construcción conceptual de Clausius, es que todo el calor absorbido se transforma en su equivalente en trabajo desarrollado sobre el entorno (o viceversa), es decir $Q = -W$. Considérese, a continuación, con más detalle esta aseveración.

Para que acaezca una transformación Tr_M de calor (Q) en trabajo (W) sin que haya pérdida de calor (o sea, de calor no transformado en trabajo), es condición necesaria que el proceso sea reversible-Clausius. En tal caso, el sistema M está a la misma temperatura T que la fuente calorífica, y el calor transferido a M no podrá tener por efecto un aumento de la temperatura de M (de lo contrario el proceso dejaría de ser reversible-Clausius, si se considera el *Enunciado de Clausius*⁹³), sino otro efecto. Este otro efecto puede ser, si el proceso es reversible-Clausius, un cambio de fase (fusión, solidificación, etc.), lo cual conlleva transformación completa de calor en trabajo interno (y reversible-Clausius), o bien un trabajo externo entre M y su entorno, que también conlleva transformación completa de calor en trabajo.

4.3.2. ► **Caracterización específica de las transformaciones TR_{MRI}** ◀

De una transformación Tr_{MRI} de transformación de calor a trabajo se destaca la cantidad Q de calor que se transforma completamente en trabajo, la cantidad W de trabajo que se produce, y la temperatura T a la que se produce. En el caso de que sea Tr_{MRI} una transformación de trabajo en calor, se destaca de ella la cantidad W de trabajo que se transforma completamente en calor, la cantidad Q de calor que se produce, y la temperatura T a la que acaece la transformación Tr_{MRI} dada.

4.4. **Álgebra de transformaciones clausianas**

La operación básica que se considera para las transformaciones es la concatenación física de las mismas (\oplus) a través de la correspondiente concatenación de sus respectivos procesos.

Para las transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius es posible establecer lo que aquí se denominará transformación inversa Tr^{-1} . La transformación Tr^{-1} correspondiente a la transformación Tr será aquella que corresponda a un proceso de vuelta a un proceso reversible-Clausius asociado a la transformación Tr . Una vez establecido el concepto de transformación inversa (en el contexto de las transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius), se define la “substracción” ($-$) entre transformaciones clausianas. Para definir la substracción entre transformaciones clausianas se escribe simbólicamente aquí lo siguiente:

$$Tr_1 - Tr_2 \equiv Tr_1 \oplus Tr_2^{-1}$$

Por otra parte, la concatenación de una transformación Tr con una transformación nula $Tr0$ es igual a la transformación Tr , ya que el proceso asociado a $Tr \oplus Tr0$ vuelve a tener a la transformación Tr como transformación asociada, esto es,

$$Tr \oplus Tr0 = Tr0 \oplus Tr = Tr$$

Por ejemplo, tanto a un proceso reversible-Clausius isotérmico P como a uno que sea concatenación de P con un proceso adiabático-Clausius reversible-Clausius les corresponde una misma transformación clausiana TR_{MRI} , ya que a todo proceso adiabático

⁹³Dado el enunciado de Clausius, una transferencia de calor sin transformación en trabajo será de caliente a frío sin posibilidad de que ocurra lo contrario.

le corresponde una transformación clausiana nula. Esta conclusión es fundamental para lo que sigue, dado lo fundamentales que son las transformaciones TR_{MRI} en la termodinámica de Clausius.

Para argumentar que $Tr \oplus Tr0 = Tr0 \oplus Tr = Tr$ se puede recurrir a la caracterización cuantitativa de las transformaciones clausianas como series del tipo $\{W(e), Q(e)\}$ tales que para todo par (e, e') $Q(e) \neq Q(e')$ y $W(e) \neq W(e')$. En un proceso adiabático resulta que existe un par (e, e') tal que $Q(e) = Q(e')$ y $W(e) \neq W(e')$. Por tanto, la serie que corresponde a un proceso isotérmico reversible-Clausius concatenado con uno adiabático-Clausius ha de ser la correspondiente al proceso isotérmico, con lo que da igual (desde el punto de vista del concepto de transformación clausiana) si éste está seguido o precedido de un proceso adiabático-Clausius.

4.5. Base para una metrización concerniente a las transformaciones de Clausius

Para establecer una metrización fundamental concerniente a las transformaciones de Clausius es necesario, al menos en principio, establecer de entrada una relación R cuyo dominio sea el conjunto de las transformaciones Tr_M . En el planteamiento de Clausius, sea una transformación Tr_{1M} tal que tras su acaecimiento puede quedar en un estado e_f el sistema M (una cantidad C relativa a la substancia s de la que está conformado M) partiendo de un estado e_i . Una 2ª transformación Tr_{2M} (no necesariamente diferente a la 1ª) está R -relacionada con Tr_{1M} , es decir, se cumple $Tr_{1M} R Tr_{2M}$ si tras su acaecimiento puede quedar finalmente en el estado e_f el sistema M (en la misma cantidad C relativa a la substancia s), habiendo partido del estado e_i correspondiente a tal cantidad C de substancia s . Los estados e_i y e_f pueden corresponder a diferentes fases de la substancia que se considere. Por ejemplo, el estado e_i podría corresponder a una fase gaseosa y el estado e_f a una fase líquida.

Para un tratamiento más riguroso es preferible definir $Tr_{1M} R Tr_{2M}$ de la siguiente manera:

Sea P_1 la proposición correspondiente al enunciado “Con el desarrollo de Tr_{1M} puede quedar en el estado e_f la cantidad C de la substancia s partiendo del estado e_i .” Sea P_2 la proposición correspondiente al enunciado “Con el desarrollo de Tr_{2M} puede quedar en el estado e_f la cantidad C de la substancia s partiendo del estado e_i .”

$$Tr_{1M} R Tr_{2M} \stackrel{def}{\iff} \exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P_1 \wedge P_2$$

Considerando que las transformaciones clausianas quedan cuantitativamente caracterizadas, como se indicó en la sección 4.2. de este capítulo, por sucesiones de pares $(W(e), Q(e))$, resulta que la definición anterior de relación R entre transformaciones clausianas puede establecerse de esta otra forma:

Sean las sucesiones $\{(W(e), Q(e))\}$ y $\{(W(e'), Q(e'))\}$.

Por definición de R , $\{(W(e), Q(e))\} R \{(W(e'), Q(e'))\}$ si y sólo si a ambas sucesiones les puede corresponder sendos procesos Pr_1 y Pr_2 (es decir, sendas sucesiones de estados e) tales que tanto uno como el otro empiezan en el mismo estado e_i y acaban en el mismo estado e_f .

Para acabar de determinar el *definiens* de la definición de R es necesario especificar la parametrización de los estados e . La parametrización de los estados e , dado que el dominio de R son transformaciones de calor en trabajo (y viceversa), puede ser cualquier conjunto de parámetros tal que del mismo puedan derivarse todos los parámetros de estado implicados en las definiciones de las relaciones de equivalencia subyacentes en sendas construcciones de las magnitudes de Q y W .

Cabe destacar que la parametrización de dichos estados e puede ser más o menos compleja según el caso. Por ejemplo, si de por medio hay turbulencias, vibraciones, etc., la complejidad de la parametrización de los estados e aumenta ‘exponencialmente’, ya que tales fenómenos conllevan la necesidad tanto de aumentar ‘exponencialmente’ el número de parámetros como de la consideración de más relaciones entre los mismos.

Puede aprehenderse una concepción de Q de manera directa conllevando los parámetros típicos con los que se determina directamente la cantidad de Q transferido en los fenómenos que son objeto de la calorimetría, o bien puede aprehenderse la concepción de Q como tipo de interacción (entre sistemas termodinámicos) complementario⁹⁴ al de trabajo. Así, en lo que respecta a los parámetros (de un estado e) asociados a las transferencias caloríficas, cabe esperar al menos dos opciones posibles alternativas. Si se considera calor como aquella interacción que no sea de trabajo, la parametrización de los estados e ha de ser tal que con ella pueda plantearse una ecuación matemática en la que la incógnita principal sea precisamente el valor de Q , siendo Q calculable conociendo la cantidad de W ; ahora bien, si se considera Q como algo asociado a una determinada parametrización específica \mathfrak{P} lógicamente independiente (en la que el parámetro de temperatura estaría inherentemente implicado) de la determinación de W , conviene introducir al respecto de las transformaciones clausianas una parametrización \mathfrak{J} de los estados e a considerar que abarque tanto la parametrización \mathfrak{P} como la parametrización adecuada para determinar cantidades de W .

Como ya se ha indicado, la relación R entre transformaciones clausianas es una relación subyacente en el concepto entrópico clausiano, por lo que las dilucidaciones que se establezcan acerca de la parametrización de los estados e constituyen una propedeútica necesaria para establecer una base con la que introducir el concepto entrópico clausiano. Ahora bien, no puede obviarse que en la red de termodinámicas existen varios conceptos entrópicos aparte del de Clausius. Por ejemplo, está el concepto entrópico de Carathéodory, el de Gibbs, el de Meixner, el de Giles, etc. Sendas construcciones entrópicas de los otros termodinámicos difieren en varios aspectos del de Clausius aunque estén relacionados con el de él. Para empezar, los objetivos pretendidos por los otros termodinámicos son diferentes a los de Clausius. Por ejemplo, en lo que respecta al caso de Meixner, se postula aquí la hipótesis de que el concepto entrópico de Meixner se generó por la intención de construir un enunciado tal que implementando una magnitud función de estado sirviera para limitar todavía más, respecto a la limitación que al respecto comporta la *1ª Ley de la Termodinámica*, el conjunto de procesos físicos macroscópicos físicamente posibles (que sea, por tanto, útil en sentido predictivo).

La propedeútica referida servirá para discutir opiniones teoréticas como la de J. Meixner⁹⁵ acerca del concepto entrópico. De hecho, Meixner expresó la conclusión de que no es posible establecer una magnitud entrópica S única más allá de los estados denominados de equilibrio. Sin embargo, como se irá vislumbrando en esta memoria, en lo que respecta al concepto entrópico clausiano no hay razón *a priori* para limitar el conjunto de los estados e (del dominio de la entropía S) al conjunto de estados denominados de equilibrio. En cualquier caso, la cuestión de si la validez del concepto de

⁹⁴Ver, por ejemplo, concepto de Truesdell de calor en las páginas iniciales de *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (Versión española: Truesdell, C., *Termodinámica racional*, Editorial Reverté, Barcelona, 1973).

⁹⁵Ver, por ejemplo, J. Meixner, *On the foundation of thermodynamics of processes*, en *A Critical Review of Thermodynamics*, en la recopilación *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Dowden, Hutchinson@Ross, Inc., Strobsburg, Pennsylvania, 1976.

S puede o no extenderse más allá del equilibrio se replanteará aquí en otros términos, como ya ha quedado sugerido en anteriores comentarios.

De manera puramente lógica se puede demostrar que la relación R antedicha es necesariamente totalmente reflexiva y totalmente simétrica. Sin embargo, desde un punto de vista lógico, no es necesariamente transitiva, por lo que no es necesariamente una relación de equivalencia.

Sin embargo, con los conceptos barajados puede concluirse empíricamente que R es transitiva en el dominio de las transformaciones asociadas a procesos isotérmicos reversible-Clausius. Se llega a esta conclusión, como se detalla más adelante, si se considera un determinado conjunto de leyes empíricas macroscópicas, bastando una cualquiera de las leyes de dicho conjunto para acabar de demostrar que R es efectivamente transitiva en el dominio de las transformaciones reversible-Clausius isotérmicas. Así, dado que R es transitiva en el dominio de dichas transformaciones reversibles, queda fundamentada la posibilidad de establecer a partir de R una metrización estándar en el subconjunto de las transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius isotérmicos.

Una vez establecida una metrización para dicho dominio, Clausius extendió progresivamente la relación R (y con ello la metrización fundamentada en R) para el resto del dominio de transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius.

Ante de proceder a la metrización fundamentada en R se mostrarán sendas demostraciones de que R es lógicamente totalmente reflexiva y lógicamente simétrica.

Demostración de que la relación R es lógicamente totalmente reflexiva:

Una relación cualquiera Z es totalmente reflexiva si se cumple

$$\forall x \ xZx$$

Así, para que la relación R sea reflexiva se ha de cumplir

$$\forall Tr_M \ Tr_M R Tr_M ,$$

De entrada se cumple $P_1 = P_2 = P$, puesto que $Tr_{1M} = Tr_{2M} = Tr_M$. Así, para averiguar si es cierto $Tr_M R Tr_M$, hay que verificar si existe algún par $(e_i(C(s)), e_f(C(s)))$ para el que sea cierta la proposición $P \wedge P$. Esto es, se ha de verificar, dado que se cumple $Tr_{1M} R Tr_{2M} \stackrel{def}{\Leftrightarrow} \exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P_1 \wedge P_2$, que para toda Tr_M se cumple la proposición

$$\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P \wedge P$$

. Para toda transformación Tr_M siempre se puede hablar de un estado final e_f y de un estado inicial e_i para una cierta cantidad C de una sustancia s , por lo que es cierta, para todo Tr_M , la proposición $\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P$. Por otra parte, siempre es cierta la proposición $P \Leftrightarrow P \wedge P$ (es una tautología). Por tanto, dado que $P \Leftrightarrow P \wedge P$, entonces $\forall Tr_M$ es cierto $\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P \wedge P$. En definitiva, considerando la definición de $Tr_M R Tr_M$, es cierto, $\forall Tr_M \ Tr_M R Tr_M$ (como se quería demostrar).

Demostración de que la relación R es lógicamente simétrica:

Una relación Z es totalmente simétrica si se cumple

$$\forall x \forall y \ (xZy \rightarrow yZx)$$

Así, hay que demostrar $\forall Tr_{1M} \ \forall Tr_{2M} \ (Tr_{1M} R Tr_{2M} \rightarrow Tr_{2M} R Tr_{1M})$

Sean dos transformaciones cualesquiera Tr_{1M} y Tr_{2M} . Atendiendo a la definición de R , si se cumple $Tr_{1M} R Tr_{2M}$, se cumple entonces

$$\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P_1 \wedge P_2$$

Dado que $P_1 \wedge P_2 \Leftrightarrow P_2 \wedge P_1$, si es cierto que $\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P_1 \wedge P_2$, también es cierto que $\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P_2 \wedge P_1$. Si es cierto que $\exists(e_i(C(s)), e_f(C(s))) / P_2 \wedge P_1$, es cierto, atendiendo a la definición de R , que

$$Tr_{2M} R Tr_{1M}.$$

Por tanto, se cumple $\forall Tr_{1M} \forall Tr_{2M} (Tr_{1M} R Tr_{2M} \rightarrow Tr_{2M} R Tr_{1M})$, esto es, se cumple que la relación R es lógicamente totalmente simétrica (como se quería demostrar).

A destacar que la relación R es una relación entre transformaciones clausianas caracterizadas en función de sucesiones $\{Q(e), W(e)\}$ sin distinguir trabajo externo de trabajo interno. Por tanto, en lo relativo a la relación R no se distingue entre transformaciones asociadas a cambios de fase y transformaciones no asociadas a cambios de fase. Es decir, en lo relativo a R una misma transformación clausiana puede corresponder tanto a un cambio de fase como a un proceso sin cambio de fase. Una misma transformación clausiana puede conectar estados de diferente fase y estados de igual fase. Por tanto, se concluye que a través de la relación R pueden relacionarse un proceso sin cambio de fase con uno con cambio de fase a pesar de que sea imposible que un proceso sin cambio de fase conecte los mismos estados termodinámicos que un proceso consistente netamente en un cambio de fase, pues una misma transformación clausiana puede conectar estados de diferente fase y estados de igual fase.

Estas puntualizaciones sobre la relación R tienen ciertas consecuencias destacables a la hora de subsumir los cambios de fase con la magnitud de S entropía de Clausius.

4.6. Protometrización concerniente a las transformaciones Tr_M asociadas a los procesos reversibles isotérmicos

En la sección anterior se ha introducido la relación R para el conjunto de las transformaciones clausianas en general. Ahora se introduce la restricción de esta relación R al dominio de las transformaciones clausianas asociadas a procesos reversible-Clausius isotérmicos (Tr_MRI).

La restricción de R al dominio de las transformaciones Tr_MRI es fundamental en la metrización que plantea Clausius al respecto de las transformaciones clausianas, puesto que, como se argumenta más adelante, la relación R es de equivalencia en el dominio de las transformaciones Tr_MRI . Como cabe esperar, dada la definición general de R , dos cualesquiera de dichas transformaciones Tr_MRI son R -equivalentes si y sólo si ambas pueden dejar finalmente en igual estado e_f una misma cantidad de una misma substancia, cuando ambas de un mismo estado e_i correspondiente a tal cantidad de una determinada substancia.

A continuación se plantea de manra más formal y detallada lo acabado de exponer de sobre la restricción de R al dominio de las transformaciones asociadas a procesos \mathbb{P}_{RC} isotérmicos (Tr_MRI):

4.6.1. ► Relación clausiana entre transformaciones Tr_MRI (relación R_r) ◀

Dos transformaciones Tr_MRI_1 y Tr_MRI_2 serán equivalentes si y sólo si existen dos procesos reversibles isotérmicos Pr_1 y Pr_2 (Pr_1 correspondiente a Tr_MRI_1 y Pr_2 correspondiente a Tr_MRI_2) tales que parten del mismo estado e_i y acaban en el mismo estado e_f , para una cierta cantidad dada de una determinada substancia.

■ Se puede demostrar que esta relación R_{rt} acabada de definir es necesariamente (desde un punto de vista puramente lógico) reflexiva y simétrica. Para ello bastaría realizar unas demostraciones similares a las mostradas aquí para el caso de la relación R . Sin embargo, desde un punto de vista puramente lógico R_{rt} no es necesariamente transitiva (como ocurre con R), por lo que no es necesariamente una relación de equivalencia.

Para que una relación V cualquiera sea transitiva se ha de cumplir

$$\forall x \forall y \forall z (xVy \wedge yVz \rightarrow xVz)$$

Así, para demostrar que R_{rt} es transitiva se ha de demostrar

$$\forall Tr_M RI_1 \forall Tr_M RI_2 \forall Tr_M RI_3 (Tr_M RI_1 R_{rt} Tr_M RI_2 \wedge Tr_M RI_2 R_{rt} Tr_M RI_3 \rightarrow Tr_M RI_1 R_{rt} Tr_M RI_3)$$

■ Considerando la definición ya expuesta de la relación R , el anterior enunciado lógico se traduce al siguiente:

$$\forall Tr_M RI_1 \quad \forall Tr_M RI_2 \quad \forall Tr_M RI_3$$

$$\left(\left(\exists \left(e_i(C), e_f(C) \right) / P_1 \wedge P_2 \quad \wedge \quad \exists \left(e'_i(C), e'_f(C) \right) / P_2 \wedge P_3 \right) \rightarrow \right.$$

$$\left. \rightarrow \left(\exists \left(e''_i(C), e''_f(C) \right) / P_1 \wedge P_3 \right) \right)$$

Dado que, en principio (desde un punto de vista lógico), el par $(e_i(C(s)), e_f(C(s)))$ no necesariamente puede ser igual al par $(e'_i(C(s)), e'_f(C(s)))$, no puede decirse de entrada que R_{rt} sea transitiva. Si dichos pares pudieran ser iguales, sí que sería lícito ello desde un punto de vista puramente lógico; ahora bien, si se considera al menos una cualquiera de entre ciertas leyes empíricas, es posible demostrar que R_{rt} es transitiva. Más adelante, en el capítulo 6 (“Reconstrucción del concepto entrópico de la 1ª etapa de la 2ª fase clausiana (1ª parte)”), se expondrá con detalle un argumento de base empírica por el que se concluye que R_{rt} es efectivamente transitiva.

Otra conclusión importante es la siguiente proposición (proposición 1):

Proposición 1:

Si existe un sistema termodinámico M por el cual dos transformaciones $Tr_M RI_1$ y $Tr_M RI_2$ resultan ser equivalentes, entonces tales transformaciones serán también equivalentes considerando cualquier otro sistema termodinámico M' diferente.

■ Para argumentar la proposición 1, puede aplicarse el denominado *Enunciado de Kelvin* (que es equivalente al *Enunciado de Clausius*) considerando también que en una $Tr_M I$ se cumple siempre $Q = -W$ (ver sección 4.3.1.) y que para que dos transformaciones $Tr_M I$ sean equivalentes es necesario que al menos uno de los dos procesos implicados abarque un subproceso adiabático-Clausius (para acabar de entender esta aseveración conviene considerar la sección 4.3.1.). Un argumento paralelo se basa en la propia la física microscópica clausiana,

Considerando el *Enunciado de Kelvin* se llega a la conclusión de que si la transformación $Tr_M RI_2$ fuera equivalente a $Tr_M RI_1$ en lo relativo a un sistema M , pero a la vez no equivalente a $Tr_M RI_1$ en lo relativo a otro sistema M' diferente a M ($M \neq M'$), entonces se podría obtener dos máquinas reversible-Clausius cíclicas de diferente rendimiento (rendimiento = $\frac{W_{neto}}{Q_{absorvido}}$) operando entre las mismas temperaturas absolutas.

Y esto constituye una situación que contraviene el *Enunciado de Kelvin*, como está

establecido a través de análisis presentes en textos estándar de iniciación a la Termodinámica⁹⁶. Estos análisis están fundamentados en lo que ocurriría si una de las máquinas térmicas se acoplara con la otra para constituir una máquina térmica compuesta, con una de las máquinas componentes operando directamente y la otra operando de manera revertida.

Dado que la metrización de Clausius asociada a las transformaciones Q - W tiene el *Enunciado de Kelvin* como uno de sus pilares, puede afirmarse que en dicha metrización subyace el *Enunciado de Kelvin* (o cualquier enunciado equivalente a él). Y es relevante que en dicha metrización no se aplica dicho enunciado de forma parcial, sino total.

Dado lo comentado ya, se puede hablar de conjuntos $SI = \{M_s / M_i \neq M_j \text{ si } i \neq j\}$ constituidos de diferentes sistemas M_i que sirven por igual para comprobar la equivalencia de dos transformaciones $TrMRI$; de cada uno de estos conjuntos SI se puede extraer un sistema M_R como sistema de referencia, considerando además que conviene que todos estos sistemas M_R de referencia sean caracterizables de una misma manera.

Como sistemas de referencia M_R , Clausius empleó inicialmente cúmulos de cargas eléctricas que atraviesan soldaduras entre metales de diferente tipo (o sea, soldaduras de termopares), porque son sistemas relativamente fáciles de tratar experimentalmente y cuyo estado termodinámico puede caracterizarse con sólo dos parámetros: la temperatura T y la porción s del cúmulo de cargas que ha traspasado la soldadura a considerar (ver secciones 6.1.1. y 6.1.2. de la 1ª parte), lo que contrasta con el caso de los gases ideales como sistemas M_R , cuyos estados posibles requieren ser determinados considerando tres parámetros: temperatura (T), volumen (V) y presión (P), en caso de que el propio sistema quede indicado por una cierta cantidad de moles de gas ideal (dado que la equivalencia entre calor Q y trabajo W se establece en base a estos parámetros cuando el número n de moles está fijado⁹⁷). Los parámetros empleados para caracterizar dichos cúmulos de cargas son precisamente los necesarios para establecer la equivalencia entre calor y trabajo en procesos que afectan a cúmulos de carga en corrientes de carga en soldaduras. Dicha equivalencia, en lo relativo a los termopares ideales como sistemas M_R , se realiza en base los experimentos relativos al efecto Seebeck y al efecto Peltier (ver sección 6.1.1, más adelante).

El empleo de los gases ideales clásicos como sistema de referencia M_R es una alternativa que históricamente acabó imponiéndose, pero la introducción de los gases ideales como sistemas M_R (al menos de forma teórica) no se introdujo de manera definitiva hasta en torno a 1867. La incorporación de los gases ideales como sistema de referencia M_R tuvo lugar no sólo porque está regido por la *ecuación de estado* más simple, sino principalmente por el siguiente motivo:

Los gases ideales corresponden a los sistemas de estructura termodinámica y microscópica más simple físicamente; además, todo parámetro de estado de un gas ideal puede serlo de cualquier sustancia termodinámica. Por tanto, las concepciones no relacionadas con las propias de los gases ideales, pero presentes en otros tipos de sistema termodinámico, no tienen que ver con la temperatura absoluta T ya que, por definición, T es una magnitud vinculada a todos los sistemas termodinámicos, lo cual implica que también esté vinculada a los gases ideales (no en vano los gases ideales son de por sí

⁹⁶Ver, por ejemplo, *Equilibrium Thermodynamics*, de Adkins (ver detalles bibliográficos en la bibliografía). También puede consultarse al respecto *Física Básica 1*, bajo la dirección de Antonio Fernández-Rañada (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

⁹⁷Los estados de los gases ideales se identifican en base a 3 parámetros cuando está fijado el número de moles: p, V y T ; ahora bien, dado que se cumple la *ecuación de estado* para gases ideales, el n° de grados de libertad es 2 cuando está fijado el n° de moles.

sistemas termodinámicos); sin embargo, la incorporación de los gases ideales como sistemas M_R se produjo en una etapa en la que la termodinámica clausiana había dejado ya de tener una estructura expositiva homóloga a la propia estructura de su contenido físico. Esta circunstancia ha contribuido a la actual confusión en torno a los conceptos termodinámicos más abstractos, como es el caso de la concepción de entropía termodinámica S (cuya clarificación es abordada en esta memoria de tesis).

Así, cuando la concepción de gas ideal clásico fue incorporada en Termodinámica como elemento teórico fundamental, la propia Termodinámica ya estaba afectada de obscuridad conceptual, con lo que el papel teórico de los conceptos termodinámicos más abstractos también quedó oscurecido, algo que sigue ocurriendo. Supone un objetivo de interés, tanto para la historia de la Termodinámica como para la filosofía de la misma, poder construir, por ejemplo, el concepto de S considerando los gases ideales sin llegar a la confusión heredada de los tiempos que siguieron poco después de la labor de Clausius.

4.6.2. ► Clases de equivalencia en el dominio de las transformaciones Tr_M asociadas a procesos isotérmicos reversible-Clausius ◀

Considerando una ley empírica (la 2ª relación de Kelvin de la termoelectricidad), es posible mostrar (como queda argumentado más adelante) que la relación R restringida a las transformaciones Tr_{MRI} (relación R_r) es una relación transitiva. Dado que la relación R es también lógicamente reflexiva y simétrica, se concluye que la relación R restringida a las transformaciones Tr_{MRI} es entonces de equivalencia.

Como puede vislumbrarse más adelante, con las transformaciones Tr_{MRI} es posible determinar directamente cuándo dos cualesquiera de las mismas son o no equivalentes en lo que respecta a la relación R de Clausius. Este hecho consolida que tales transformaciones sea las de referencia fundamental.

Desde un punto de vista histórico, es de destacar que Clausius estableció la relación de precedencia Pre entre transformaciones Tr_{MRI} con posterioridad a la determinada asignación biunívoca de número reales a las clases de equivalencia de transformaciones Tr_{MRI} equivalentes, y es que Clausius priorizó establecer un procedimiento de asignación numérica a dichas clases de equivalencia que permitiese determinar por compresión el conjunto de las mismas. Para ello, Clausius estableció explícitamente la expresión de una función F con la que poder establecer el valor característico de cualquiera de dichas clases de equivalencia. Dado que las clases de equivalencia están constituidas de transformaciones clausianas, es de esperar que la función F sea calculable a partir de una sucesión tipo $\{Q(e), W(e)\}$ asociada a una transformación clausiana. Históricamente, la determinación de dicha función F por parte de Clausius puede ser vista en parte de su obra (ver capítulo 6) o bien en la de autores que han indagado en la historia de la termodinámica, como Cardwell⁹⁸ y Truesdell⁹⁹.

Clausius pudo satisfacer el propósito de conseguir una expresión para F (que aquí se denominará función protoentrópica F), pero restringida al ámbito de las transformaciones Tr_{MRI} . Lo consiguió aplicando una ley empírica del área de la termoelectricidad que halló Kelvin -la denominada 2ª de Kelvin de la termoelectricidad (publicada en mayo de 1854)-. Al determinar una expresión de F para el ámbito de las transformaciones Tr_{MRI} implícitamente consiguió lo siguiente:

⁹⁸Ver Cardwell, D.S.L., *From Watt to Clausius: the rise of thermodynamics in the early industrial age*, Heineman, London, 1971.

⁹⁹Ver al respecto la sección 11D de *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822-1854*, una obra de Truesdell (ver detalles bibliográficos en la bibliografía). En dicha obra Truesdell expone *grosso modo* cómo Clausius determinó la función F , pero no acaba de entrar en todos los detalles. Truesdell comenta que la forma de la función F ha de ser $C \cdot f(\theta)$ donde θ está directamente asociada a la temperatura, pero no explica cómo llegó Clausius a determinar la propia forma de la función $f(\theta)$.

1. Mostrar que es de equivalencia la relación R en el subdominio de las transformaciones Tr_{MRI} (de hecho, el mismo Clausius¹⁰⁰ se refiere a dicha ley en sus razonamientos), que está referida a corrientes eléctricas en soldaduras que conectan metales de diferente tipo; de hecho, como ya se ha indicado, el sistema de referencia M_R que consideró Clausius inicialmente consiste en un cúmulo de carga eléctrica que ha de traspasar una soldadura que une dos metales de diferente tipo.
2. Establecer una relación de precedencia Pre derivada del ordenamiento numérico de los valores asignados por medio de la función protoentrópica F ; fue con posterioridad a tales asignaciones numéricas que se estableció una relación de precedencia de contenido físico, interpretando físicamente, *a posteriori*, la propia ordenación numérica de las asignaciones numéricas de dichas clases de equivalencia.

¹⁰⁰Ver Clausius, Rudolf, *Über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit* (ver bibliografía, para detalles bibliográficos).

INTRODUCCIÓN DEL CONCEPTO DE TEMPERATURA ABSOLUTA

5.1 La concepción de temperatura absoluta en Clausius

El concepto de temperatura absoluta T que introdujo Clausius es precisamente el mismo que introdujo Kelvin (el que ideó el concepto de T). El concepto de T surgió como consecuencia de la pretensión de Kelvin de introducir una magnitud relacionada con la temperatura empírica (magnitud que a su vez está directamente asociada al denominado *Principio 0*¹⁰¹) tal que la asignación de temperaturas no dependa de las propiedades específicas de una sustancia de referencia (y es que, por ejemplo, la escala de temperaturas empíricas que se obtiene empleando la dilatabilidad del mercurio no es homóloga a la escala de temperaturas que se obtiene empleando la dilatabilidad del alcohol).

Con la intencionalidad enunciada en el párrafo anterior es natural concebir un sistema termodinámico ideal que esté subsumido con conceptos comunes a todos los sistemas termodinámicos, pero que a la vez no pueda subsumirse con conceptos que no estén asociados a todos y cada uno de los mismos. Este sistema especial es precisamente el gas ideal, que resulta ser un tipo de gas al cual es posible aproximarse experimentalmente todo lo que se quiera (cualquier tipo de gas se comporta prácticamente como gas ideal a presiones suficientemente bajas). Por tanto, no se trata de un sistema sin correlato ontológico en la física.

Es natural, dadas las propiedades teóricas del gas ideal, que este sistema sea referencia para la introducción de relaciones entre transformaciones clausianas Tr_M , a pesar de que históricamente se empleara inicialmente para ello el termopar ideal. El termopar ideal es relativamente más adecuado para introducir la relación entre transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius, pero es relativamente menos adecuado (desde el punto de vista teórico) para la introducción del concepto de temperatura absoluta.

Dado lo anterior, puede colegirse que en una escala de temperaturas absolutas ha de existir siempre un mínimo absoluto (al contrario de lo que pasa con las escalas de temperatura empírica). Si la magnitud temperatura absoluta ha de coincidir con la temperatura que propiamente se asigne a un gas ideal, la escala de temperatura absoluta ha de estar acorde con las leyes de los gases ideales en las que esté el concepto de temperatura. Se sabe que la presión de un gas ideal es directamente proporcional a su temperatura. Esto implica que cuanto menor es la temperatura de un gas ideal menor es su presión. Ahora bien, desde un punto de vista estrictamente físico la presión mínima posible es precisamente la presión nula, por lo que en principio no tiene sentido plantearse la existencia de presiones negativas de gas. Pero si la presión mínima posible de un gas ideal es cero, y la presión de un gas ideal es directamente proporcional a la temperatura, se deduce que ha de existir un mínimo de temperatura absoluta que ha de ser igual a 0. En general, se establece que cualquier escala de temperaturas absolutas ha de tener un mínimo absoluto, que ha de ser 0, por lo que la escala de temperatura absoluta no puede tener valores negativos.

Dado que de por sí la temperatura absoluta T , como magnitud, no puede depender de las propiedades específicas de una o varias sustancias concretas, cualquier procedimiento de asignación de temperaturas que de por sí no requiera de la consideración de una o varias sustancias concretas será un procedimiento de determinación de T .

¹⁰¹Aunque la enunciación explícita del *Principio 0*, por el cual se introduce el concepto de temperatura empírica, no fue realizada hasta mucho después de Clausius, no cabe duda de que estaba implícitamente presente tanto en las consideraciones de Kelvin como en las Clausius.

El método de Kelvin para asignar temperaturas absolutas recogido por sus sucesores es un método que se fundamenta tanto en el hecho de que el rendimiento de la máquina de Carnot es función de temperaturas como en el de que el rendimiento de una máquina de Carnot no depende de la sustancia de trabajo.

5.2 Introducción del concepto métrico de T

Históricamente, el principio subyacente esencial con el que se ha ido introduciendo el concepto métrico de T es el *Principio de Carnot*¹⁰². Según el *Principio de Carnot*:

No puede existir una máquina térmica cíclica que funcionando entre dos focos de calor dados tenga mayor rendimiento que una de Carnot que funcione entre los mismos focos.

La máquina de Carnot¹⁰³ es una máquina teórica que funciona en condiciones ideales. En principio, una máquina de Carnot funciona con gas ideal operando entre dos fuentes caloríficas, pero para toda fuente calorífica del tipo o sustancia que sea existen máquinas térmicas con las que se puede progresivamente ir aumentando indefinidamente el rendimiento si se va operando adecuadamente. Ahora bien, por el *Principio de Carnot* éstas otras máquinas no pueden tener rendimiento superior al de una de Carnot. Se infiere del *Principio de Carnot* que cualquier otra máquina térmica cíclica que funcione con otro ciclo o con otra sustancia que no sea gas ideal tendrá un rendimiento a lo sumo igual que el de la máquina de Carnot dada. Así, fijados dos determinados focos caloríficos con los que se constituye una máquina térmica cuyo trabajo neto no es nulo existe una cantidad $\eta_{m\acute{a}x}$ independiente de toda sustancia tal que se cumple $\eta_{m\acute{a}x} = f(T_{cal}, T_{fr})$, siendo T_{cal} , T_{fr} sendas temperaturas del foco caliente y el foco frío. Esta igualdad es el punto de partida para introducir una escala de temperaturas independiente de todo tipo de sustancia, puesto que $\eta_{m\acute{a}x}$ es independiente de cualquier propiedad que sea específica de una o varias sustancias concretas. Con dicho punto de partida puede asignarse sendos valores de temperatura a clases de cuerpos termodinámicos caracterizadas sólo por cierto comportamiento como focos caloríficos pero no por su constitución específica.

$\eta_{m\acute{a}x}$ es el rendimiento máximo que una máquina térmica cíclica puede manifestar funcionando entre dos focos de calor, y según el *Principio de Carnot*, $\eta_{m\acute{a}x} = \eta_{Carnot}$.

Por la definición de rendimiento de una máquina térmica cíclica, $\eta_{m\acute{a}x} = \frac{|W_{neto}|}{|Q_{cal}|}$, siendo

W_{neto} la cantidad neta de trabajo de la máquina correspondiente de Carnot en un ciclo, y Q_{cal} la cantidad de calor transferido entre la correspondiente máquina de Carnot y su foco caliente durante el desarrollo de un ciclo. Aplicando PQW , y que E es función de estado, se concluye que para cualquier ciclo de un gas ideal de una máquina de Carnot, $Q_{cal} + W_{cal} + Q_{fr} + W_{fr} = 0$, donde W_{cal} es la cantidad de calor transferido entre sistema y entorno en la fase de de contacto del sistema con la fuente caliente, Q_{fr} es el calor transferido entre el sistema y la fuente fría, y W_{fr} es le trabajo transferido entre sistema y entorno en la fase de contacto con la fuente fría. Atendiendo a la antedicha igualdad, y considerando que el trabajo neto $W_{neto} = W_{cal} + W_{fr}$, se concluye que $W_{neto} = -Q_{fr} - Q_{cal}$. Dado que $|Q_{cal}| = Q_{cal}$ (en un ciclo de Carnot $Q_{cal} > 0$) y $|Q_{fr}| = -Q_{fr}$ (en un ciclo de Carnot se cumple $Q_{fr} < 0$), se deduce $W_{neto} = |Q_{fr}| - |Q_{cal}|$. Dado que en un ciclo de Carnot directo siempre se cumple

¹⁰²El denominado *Principio de Carnot* puede ser deducido del *Enunciado de Clausius* (o del de *Kelvin*) si además se considera $\Delta E(e) = Q + W$.

¹⁰³Una máquina de Carnot reproduce un ciclo que consiste en la siguiente serie de procesos reversible-Clausius: un par de procesos con $W < 0$ formado por uno isotérmico seguido de uno adiabático, seguido de un par de procesos con $W > 0$ formado por uno isotérmico seguido de uno adiabático.

$|Q_{cal}| > |Q_{fr}|$, $W_{neto} < 0$; por tanto, para una máquina de Carnot se cumple $|W_{neto}| = -W_{neto}$. Así, dado el *Principio de Carnot*,

$$\eta_{m\acute{a}x} = \eta_{Carnot} = \frac{|Q_{cal}| - |Q_{fr}|}{|Q_{cal}|} = 1 - \frac{|Q_{fr}|}{|Q_{cal}|}.$$

Por tanto, para dos fuentes caloríficas dadas, se cumple $\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{|Q_{fr.}|}{|Q_{cal.}|}$, con lo que,

por el *Principio de Carnot*, $1 - \frac{|Q_{fr.}|}{|Q_{cal.}|} = f(T_{cal}, T_{fr})$. Así, $\frac{|Q_{fr.}|}{|Q_{cal.}|} = g(T_{cal}, T_{fr})$.

Para averiguar cómo es la función g se concibe una máquina cíclica térmica consistente en el acoplamiento de dos máquinas de Carnot: la 1ª funciona entre dos focos a T_{cal1} y T_{fr1} respectivamente, de manera que los calores transferidos son Q_{cal1} y Q_{fr1} en relación a las dos fuentes de calor; la 2ª funciona entre dos focos a T_{cal2} y T_{fr2} respectivamente, de manera que los calores transferidos son Q_{cal2} y Q_{fr2} . Supóngase que el foco frío de la 1ª máquina es igual al foco caliente de la 2ª. Entonces, por lo expuesto anteriormente se han de cumplir la igualdades

$$\frac{|Q_{fr1}|}{|Q_{cal1}|} = g(T_{fr1}, T_{cal1}); \quad \frac{|Q_{fr2}|}{|Q_{fr1}|} = g(T_{fr2}, T_{fr1}); \quad \frac{|Q_{fr2}|}{|Q_{cal1}|} = g(T_{fr2}, T_{cal1}) \quad (\text{esta 3ª igualdad}$$

corresponde a la máquina obtenida acoplando la 1ª con la 2ª). De las tres igualdades anteriores se deduce entonces $g(T_{fr2}, T_{cal1}) = g(T_{fr1}, T_{cal1}) \cdot g(T_{fr2}, T_{fr1})$. Por tanto, g es una función tal que $g(T_{fr}, T_{cal}) = \frac{T_{fr}}{T_{cal}}$.

Dado que se cumple $\frac{|Q_{fr}|}{|Q_{cal}|} = g(T_{fr}, T_{cal})$, se deduce por sustitución que

$$\frac{|Q_{fr}|}{|Q_{cal}|} = \frac{T_{fr}}{T_{cal}}.$$

Así, en base al *Principio de Carnot*, PQW , que E es función de estado, y el concepto de rendimiento de una máquina térmica, se puede establecer una escala de temperaturas absolutas tal que para cualquier par de cuerpos termodinámicos se cumple $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$ cuando ambos cuerpos son colocados como focos caloríficos de una máquina de rendimiento máximo que funciones entre dos focos de calor.

Por la *1ª Ley de la Termodinámica* el rendimiento de una máquina térmica está comprendido ente 0 y 1. Esto implica, dada la igualdad $\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{|Q_{fr.}|}{|Q_{cal.}|}$; que el mínimo

valor posible de $|Q_{fr}|$ es precisamente 0 y que $|Q_{fr}| \leq |Q_{cal}|$. Esto implica a su vez, dada la

igualdad $\frac{|Q_{fr}|}{|Q_{cal}|} = \frac{T_{fr}}{T_{cal}}$, que los valores de temperatura absoluta o bien están acotados

superiormente por el valor 0 (en caso de que los valores de T puedan ser negativos) o bien están acotados inferiormente por el valor 0 (en caso de que los valores de T puedan ser positivos).

Por otra parte, en atención al aspecto conceptual de la *Ley de Fourier*, por la que para dos cuerpos a diferente temperatura se produce un flujo calorífico desde el cuerpo a mayor temperatura hacia el cuerpo con menos, se concluye que el cuerpo que cede calor ha de tener mayor temperatura que el que lo absorbe. Por tanto, las temperaturas absolutas han de ser positivas dado que están acotadas por el valor 0.

Además, de la igualdad $\frac{|Q_{fr}|}{|Q_{cal}|} = \frac{T_{fr}}{T_{cal}}$ se deduce que los cuerpos de temperatura absoluta

nula son aquellos Z tales que no es necesaria una transferencia calorífica no nula ($Q \neq 0$ entre Z y la máquina) para reproducir uno solo de ellos un ciclo de Carnot actuando como foco frío.

Para acabar de concretar una determinada escala de temperaturas absolutas T es necesario asignar a un cuerpo termodinámico de referencia un valor prefijado de temperatura absoluta. Por ejemplo, sea que el cuerpo termodinámico de referencia R_T es tal que se le asigna $T_R = 1$ u. Una vez establecido el cuerpo de referencia R , seguidamente puede determinarse la temperatura absoluta T de cualquier otro cuerpo termodinámico X aplicando la igualdad $\frac{Q_X}{Q_R} = \frac{T_X}{1}$. Q_X y Q_R se determinan colocando X y R como focos caloríficos de una máquina de Carnot que transfiere trabajo al entorno.

5.3 ► Comparación entre el concepto de temperatura absoluta T y el concepto de temperatura empírica t ◀

Ambos conceptos se construyen basándose en diferentes contenidos empíricos subyacentes. Por tanto, ambos conceptos no pueden ser empíricamente equivalentes.

Si se tiene en cuenta la igualdad $\frac{Q_X}{Q_R} = \frac{T_X}{1}$, se vislumbra directamente que la temperatura absoluta de T_X de un cuerpo X depende sólo del conjunto $\{Q_X, Q_R, R\}$. Esto implica que se puede calcular T_X sin necesidad de que el cuerpo X esté en equilibrio térmico, ya que para que exista un valor de Q_X tal que se cumplan las premisas por las que se deduce $\frac{Q_X}{Q_R} = \frac{T_X}{1}$ no es necesario más que entre X y la substancia de trabajo de la máquina térmica haya un flujo calorífico asociado a un proceso reversible-Clausius (para más detalles sobre este punto ver la sección 9.2 de la 1ª parte). Así, pueden determinarse temperaturas absolutas T de un cuerpo X termodinámica cualquiera sin necesidad de que éste esté en equilibrio térmico.

Ahora bien, en el conjunto de objetos X hay un subconjunto propio especial, el de los cuerpos termodinámicos en equilibrio térmico. Dado que la relación de orden de la escala de T se base en el sentido de los flujos caloríficos entre cuerpos X , y que la relación de orden de la escala de t también, puede establecerse cierta relación entre T y t .

Si se considera el subconjunto de cuerpos termodinámicos consistentes en gases ideales, por lo expuesto en la sección 5.1. de este capítulo, junto con lo acabado de exponer, se puede establecer una escala de temperaturas absolutas T homóloga a cualquier escala de temperatura empírica obtenible empleando un gas ideal. De esta manera se colige que si dos cuerpos termodinámicos están en equilibrio térmico tienen la misma temperatura absoluta T , pero aseverar lo inverso sería incurrir en la falacia del consecuente. Es decir el conjunto de los cuerpos termodinámicos para los que puede determinarse una temperatura empírica t está incluido propiamente en el conjunto de cuerpos termodinámicos para los que puede determinarse una temperatura absoluta T .

Que dos cuerpos en equilibrio térmico tengan la misma temperatura T implica a su vez que si entre las partes de un cuerpo dado hay equilibrio térmico, todas las partes del mismo tendrán la misma temperatura T .

De lo expuesto en esta sección se concluye que el concepto de temperatura absoluta es más general que el de temperatura empírica.

6

**RECONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO ENTRÓPICO
DE LA 1ª ETAPA DE LA 2ª FASE CLAUSIANA
(1ª PARTE)**

6.0. Introducción

Se trata ahora de reconstruir la concepción entrópica clausiana con la perspectiva que pueda establecerse después de un siglo y medio desde su aparición, intentando superar aquellos aspectos insatisfactorios que Clausius dejó en juego.

En Clausius no hubo una sola concepción de entropía, sino de varias que fueron sucediéndose paralelamente a la evolución de su termodinámica. La sucesión de conceptos entrópicos en Clausius empezó relacionada con conceptos microscópicos, para luego irse afianzando en el contexto puramente macroscópico termodinámico.

En 1875 apareció la 3ª edición de la obra de Rudolf Clausius *Die mechanische Wärmetheorie*¹⁰⁴. En esta obra, Clausius presenta de hecho dos concepciones entrópicas que él considera completamente intercambiables: la 2ª de las que aparecen en dicha obra ya había salido a la luz en su fase inicial en 1854 en *Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie*¹⁰⁵, y también, más desarrollada, en 1862, en *Über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit*¹⁰⁶; en contrapartida, fue como novedad que salió en dicha edición de *Die mechanische Wärmetheorie* la 1ª concepción entrópica de las que aparecen en la misma. Lo que entonces fue novedad sigue figurando en los manuales al uso de Termodinámica, mientras que la otra actualmente sólo aparece mencionada en libros de historia de la Termodinámica. A pesar de que Clausius pensara que ambas concepciones son intercambiables, sólo la nueva salió indemne del olvido, para ser hoy en día una referencia fundamental en la introducción de los conceptos entrópicos. Sin embargo, esta concepción entrópica, que tanto éxito ha tenido, a no pocos les ha parecido oscura e incluso artificiosa (por ejemplo, a Truesdell¹⁰⁷). En contrapartida, en lo que respecta a la concepción entrópica caída en el olvido, la introducción de la entropía S resulta ser casi tan natural como la clásica introducción de E a partir de la relación de equivalencia que se plantea directamente con el experimento de Joule (de tan ostensible y admirable simplicidad conceptual). De hecho, es en una relación de equivalencia (*la equivalencia de transformaciones*, en palabras del propio Clausius) en la que se basa la introducción del concepto entrópico de la 2ª concepción que aparece en la 3ª edición de *Die mechanische Wärmetheorie*; así, como ya ha sugerido David Jou¹⁰⁸, entre 1854 y 1865 Clausius planteó la introducción de S metodológicamente igual en muchos aspectos a la de la introducción de E .

¹⁰⁴La 3ª de *Die mechanische Wärmetheorie* (o *Teoría mecánica del calor*) supuso un cambio radical con respecto a las dos primeras ediciones de la misma.

¹⁰⁵Título en español: “Sobre una forma modificada del segundo teorema fundamental de la teoría mecánica del calor”. Ver comentarios del doctor David Jou de la recopilación *Carnot, Clausius, Kelvin, Escritos fundamentales sobre el segundo principio de la termodinámica*, Institut d’Estudis Catalans, Editorial Pòrtic/Eumo Editorial, diciembre de 1999.

¹⁰⁶Título en español: “Sobre la aplicación del teorema de equivalencia de transformaciones al trabajo interno de una cantidad de materia”.

¹⁰⁷Truesdell, C., *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (Versión española: Truesdell, C., *Termodinámica racional*, Editorial Reverté, Barcelona, 1973).

¹⁰⁸Jou, David, comentarios de la recopilación *Carnot, Clausius, Kelvin, Escritos fundamentales sobre el segundo principio de la termodinámica*, p. XIX.

El motivo por el que los investigadores ulteriores se decantaron finalmente por la 1ª concepción entrópica que aparece en la 3ª edición de *Die mechanische Wärmetheorie* es algo que posiblemente requeriría especiales indagaciones histórico-científicas, pero el hecho de que la 2ª concepción entrópica de dicha obra sea conceptualmente más clara, e intercambiable con la primera (según Clausius), me induce finalmente a tomar como referencia, para los análisis lógico-conceptuales, el concepto entrópico que se invoca con la misma. El análisis y reconstrucción de tal concepción entrópica de Clausius aportará dos ventajas que se solapan: por una parte, se conseguirá realizar una aproximación más clara al concepto entrópico de referencia principal; por otra, se conseguirá una posición más favorable para comparar y valorar las concepciones entrópicas posteriores a Clausius (a mayor claridad, mayor seguridad en las conclusiones comparativas).

La entropía S termodinámica de Clausius puede establecerse de manera más natural a partir de un principio de equivalencia (aunque ello sea algo relativamente poco divulgado). De hecho, la idea central de la introducción de la entropía termodinámica de Clausius es completamente análoga a la de la introducción de E :

Se trata de una función-magnitud (S) de estado termodinámico tal que si ΔS es igual para 2 transformaciones clausianas cualesquiera, entonces son equivalentes ambas transformaciones clausianas.

■ Obsérvese que el texto antedicho se obtiene del de la idea central de energía termodinámica E (ver capítulo 3 de la parte 1) simplemente cambiando “ E ” por “ S ” y “procesos de trabajo/calor” por “transformaciones calor-trabajo”.

Es interesante recalcar esta analogía formal lógico-conceptual en un análisis comparativo entre la concepción de S y la concepción de E . En 1º lugar, tenerla en cuenta lleva a establecer paralelismos entre la clasificación energética de teorías termodinámicas y la clasificación entrópica de las mismas. Esto es, se puede pretender en principio realizar una clasificación entrópica de las teorías termodinámicas análoga, o relativamente análoga, a la clasificación energética de las teorías termodinámicas, poniendo de manifiesto los fuertes paralelismos que hay entre entropía y energía.

Como ya se ha manifestado, el cómo se introduce S suele ser poco natural (especialmente en los textos de iniciación), en notable contraste a cómo se introduce E ; no obstante, reconstruir el concepto clausiano de S en concordancia con la 2ª concepción entrópica de la 3ª edición de *Die mechanische Wärmetheorie* no sólo nos permitirá vislumbrar S como una magnitud más acorde con lo habitual¹⁰⁹, y es que también, gracias a los notables paralelismos que quedarían con el concepto de E , se podría utilizar para S muchos teoremas interesantes (sobre existencia, dominio y unicidad) correspondientes a las concepciones energéticas. Pero lo más importante del proyecto planteado es lo siguiente: dicha reconstrucción permitirá localizar con más fineza las diferencias entre las diversas teorías termodinámicas en lo que respecta a S .

Grosso modo, Clausius partió de un 1º concepto entrópico que sucesivamente va ‘ampliando’ hasta llegar a la entropía clausiana de hoy en día. **Clausius parte de considerar procesos isotérmicos, para luego abarcar los procesos en los que la temperatura varía de manera continua.** Sin embargo, en la perspectiva actual, el tema de la variación continua no es tratado por Clausius con suficiente rigor (el desarrollo de Clausius corresponde al período 1850-1888, y por entonces todavía ningún planteamiento riguroso del cálculo infinitesimal se había aún divulgado lo suficiente). Pero, en cualquier caso, con el formalismo del cálculo infinitesimal contemporáneo no hay suficiente para “abarcar” exhaustivamente la propia construcción conceptual entrópica de Clausius para

¹⁰⁹Normalmente, las magnitudes fundamentales se introducen a partir de una relación de equivalencia, pero esto no ocurre con la entropía, que habitualmente se introduce de una manera demasiado matemática considerando lo fundamental que es.

casos de variación continua de temperatura, ya que hay aspectos esenciales de la misma que no pueden ser abarcados con tal formalismo. Para abordar la construcción clausiana entrópica en el continuo es necesario emplear una concepción alternativa a la del cálculo diferencial estándar. Así, he aplicado una técnica basada en el concepto de Cantor de número real y en la incorporación de enunciados condicionales en modo subjuntivo (es decir, de enunciados condicionales contrafácticos). Introduciéndolos se pretende salvar los problemas que denuncia Truesdell¹¹⁰, como el correspondiente al uso de oraciones tipo “ $T.dS \geq \delta Q$ ”, que desde un punto de vista lógico-conceptual son discutibles, ya que, por ejemplo, habría que justificar la comparabilidad entre un diferencial inexacto y el producto de un número por un diferencial exacto.

6.1. **Determinación de la función protoentrópica F (para especificar los elementos de una clase de equivalencia del conjunto de transformaciones Tr_{MRI})**

Como ya se ha indicado, en un principio la determinación de la expresión de la función protoentrópica F (introducida en la sección 4.6.2. de la parte 1) se basó en la expresión de la 2ª relación de Kelvin de la termoelectricidad.

De cara a introducir la 2ª relación de Kelvin es necesario el desarrollo de una propedéutica previa. De hecho, la explicación de la 2ª relación de Kelvin requiere de la introducción previa de los conceptos de *termopar* y *poder termoeléctrico*, así como del *efecto Peltier*.

6.1.1. **Conceptos y fenómenos implicados en la 2ª relación de Kelvin termoeléctrica**

Termopar:

Un termopar es un dispositivo termoeléctrico que desde el punto de vista ingenieril es un transductor. Con un termopar puede producirse una transformación clausiana de calor en trabajo. Dicho trabajo tiene su origen en una corriente eléctrica modelizable como flujo de gas de electrones¹¹¹ que desarrolla interacciones de trabajo con su entorno. Todo termopar (ver figura 4, siguiente) está formado por dos tramos metálicos de metal de diferente tipo dispuesto de tal manera que constituyen un circuito cerrado.

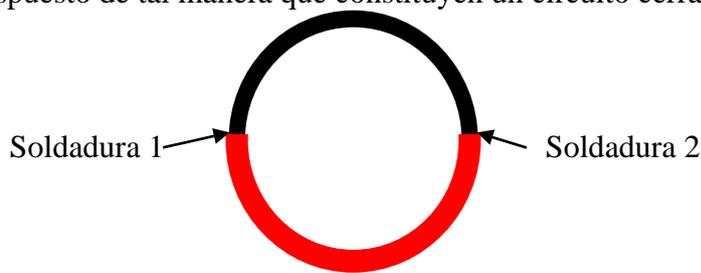


Figura 4

Los dos tramos quedan conectados por dos soldaduras que unen sendos extremos de ambos tramos de manera que se constituye un circuito cerrado (ver figura 4, anterior). Cuando una de las soldaduras está a una temperatura más elevada que la otra, se produce entre ambas una diferencia de potencial eléctrico (*efecto Seebeck*). Las dos soldaduras indicadas se denominan soldaduras del termopar.

¹¹⁰Ver páginas iniciales de Truesdell, C., *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (Versión española: Truesdell, C., *Termodinámica racional*, Editorial Reverté, Barcelona, 1973).

¹¹¹En la época de Clausius no se hablaba de electrones (no habían sido descubiertos), pero sí de *fluido eléctrico*.

Definición de poder termoeléctrico¹¹²:

El poder termoeléctrico es el incremento de la diferencia de potencial entre las dos soldaduras de un termopar al aumentar en un grado la diferencia de temperatura entre la soldadura más caliente y la más fría (manteniendo constante la temperatura de la soldadura más fría).

Se descubrió experimentalmente que en condiciones ideales el *poder termoeléctrico* prácticamente no depende de la temperatura de la soldadura más caliente, sino de los materiales de los que está constituido el termopar dado.

Efecto Peltier:

Fenómeno que se manifiesta cuando circula una corriente eléctrica por una varilla (con sus dos extremos separados) en la que hay presentes dos soldaduras de unión, cada una asociada a un mismo par de metales de tipo diferente. Al paso de la corriente, una de ellas se calienta más de lo que le correspondería únicamente por *efecto Joule*, a la vez que la otra va enfriándose. Si se invierte el sentido de la corriente, se enfría la soldadura que se calentaba, y se calienta la que se enfriaba.

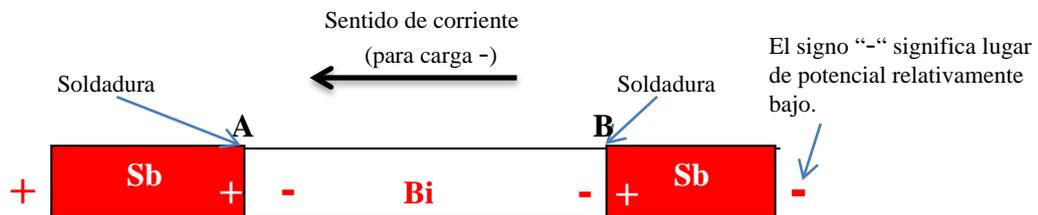


Figura 5. Montaje primario para constatar el *efecto Peltier*. Parte de la varilla es de antimonio *Sb* (en rojo), y parte de bismuto *Bi* (en blanco).

Sea el caso en el que circula una intensa corriente eléctrica por la varilla conductora representada en la figura 5, y que es casi imperceptible un *efecto Joule* a causa de que la varilla es relativamente voluminosa (ofreciendo entonces poca resistencia eléctrica).

Cuando hay corriente de electrones en el sentido de la flecha (ver figura 5, anterior), la soldadura A se calienta y la B se enfría.

El efecto Peltier es importante en la historia de la termodinámica porque su explicación microscópica (cuyos detalles son expuestos más adelante) sugiere que un termopar se comporta de manera similar al cilindro de una máquina de vapor, que es el recipiente donde se producen las transformaciones clausianas calor-trabajo de la misma. En efecto, el enfriamiento de la soldadura B en el efecto Peltier es un enfriamiento similar al que se produce cuando un gas se expande adiabáticamente efectuando trabajo sobre su entorno, pero en vez de expandirse un gas propiamente dicho se expande un gas de electrones (en la época de Clausius era 'fluido eléctrico' en vez de gas de electrones, ya que los electrones todavía no habían sido descubiertos). Similarmente se puede explicar el calentamiento en la soldadura A efectuando un paralelismo con el calentamiento de los gases, mediante trabajo, cuando son comprimidos adiabáticamente.

Dado el paralelismo entre el gas de electrones del efecto Peltier y el gas propiamente dicho, un termopar puede servir para simular la transformación calor-trabajo reversible-Clausius que acaece cuando el gas encerrado en un cilindro con émbolo se expande isotérmicamente, así como para simular la transformación calor-trabajo reversible-

¹¹²Ver página 292 de Callen, Herbert B., *Termodinámica: introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible*.

Clausius asociada a un gas que se comprime isotérmicamente. En efecto, puede conseguirse un proceso isotérmico para el gas de electrones en torno a la soldadura B (es decir, para que la soldadura B no se enfríe) poniéndola en contacto directo con una fuente de calor a cierta temperatura constante T que ‘cede’ calor a B (lo cual conlleva que la soldadura B del efecto Peltier puede utilizarse como ‘extractor de calor, es decir, de refrigerador’); similarmente puede conseguirse un proceso isotérmico para el gas de electrones en torno a la soldadura A (es decir, para que la soldadura A no se caliente) poniéndola en contacto directo con una fuente de calor a cierta temperatura constante T que ‘absorba’ calor de A (lo cual conlleva que la soldadura A del efecto Peltier puede utilizarse como bomba de calor).

Para una determinada intensidad de corriente I y una diferencia de potencial ΔV , el calor transferido por la fuente calorífica a temperatura T en contacto con B tiene el efecto de proporcionar energía cinética para transporte de carga adicional de un sitio a otro a través de la soldadura B (adicional porque es carga que en condiciones puramente adiabáticas no pasaría al otro lado de la soldadura B).

Al ser reversible-Clausius sendos procesos isotérmicos en las dos soldaduras, se cumple en ambas que $Q = -W$, donde Q es el calor transferido para transporte de un lado a otro de una soldadura y W es el trabajo transferido en el paso de un lado a otro de la misma. Esto implica que la transformación clausiana asociada a un proceso isotérmico reversible-Clausius en una soldadura corresponde a una sucesión del tipo $\{(Q(e), -Q(e))\}$.

A destacar que estas transformaciones del tipo $\{(Q(e), -Q(e))\}$ también pueden corresponder a casos en que se producen cambios de fase en las fuentes de calor para las soldaduras A y B . Por ejemplo, la fuente de calor en contacto con la soldadura B puede estar inicialmente en estado gaseoso para luego pasar a estado líquido después de ceder a temperatura y presión constante cierta cantidad de calor para que B permanezca a igual temperatura.

Explicación microscópica del efecto Peltier

El fenómeno del efecto Peltier puede explicarse microscópicamente así:

El Bi en sí posee un potencial negativo¹¹³ respecto al Sb; por tanto, en torno a la soldadura B los electrones tenderán a acumularse en el lado del Sb. Esto implica que hay un gradiente de densidad electrónica en torno a B (acumulación de carga en B). No obstante, cuando aparece un campo eléctrico que tienda a moverlos más allá de B (con menos densidad electrónica), una parte de los electrones acumulados en un lado de B pueden pasar al otro lado de menos densidad electrónica (en una cantidad acotada por la intensidad de corriente y la diferencia de potencial correspondiente), y entonces se produce cierta expansión electrónica adiabática. Esta expansión adiabática conlleva transferencia de trabajo eléctrico sobre los electrones más allá de la soldadura B , con lo que, de manera similar a lo que pasa cuando un gas ideal se expande adiabáticamente transfiriendo trabajo, se produce un enfriamiento en relación a los electrones que salen de B hacia A . Esto implica finalmente que la zona en torno a B se enfríe.

Ahora bien, el mismo campo eléctrico que tiende a mover los electrones del Sb hacia B da lugar a que en la soldadura A ocurra un fenómeno inverso al que ocurre en B , puesto que en A los electrones se concentran todavía más cuando aparece dicho campo eléctrico.

¹¹³Un lugar tiene potencial negativo si se requiere de energía cinética para que la unidad de carga (+1C en el SI) situada en él pueda llegar a la zona de referencia (que en este caso está ocupada por antimonio (Sb)). Dado esto, y dado que es negativa la carga de los electrones, se deduce que los electrones libres del metal bismuto pueden llegar a la zona del metal antimonio sin necesidad de energía cinética extra (pensar que los electrones son partículas de carga eléctrica negativa, y que por tanto serán atraídos de manera natural a la zona de referencia si están en lugar de potencial negativo).

Esto es, de la misma manera que se calienta un gas ideal que se comprime adiabáticamente recibiendo trabajo, un gas de electrones que pasa a A se comprime por la acción de trabajo (del campo eléctrico) calentándose entonces, y con ello se calienta la soldadura A . El resultado es que la soldadura A se calienta (aumento de la energía cinética asociada a incoherencia de los átomos de la soldadura A) y la B se enfría (disminución de la energía cinética asociada a incoherencia de los átomos de la soldadura B).

Se ha que aclarar que la soldadura B acaba enfriándose porque es zona en donde la incoherencia de los electrones va disminuyendo (y con ello la incoherencia de los átomos), y comentario inverso en relación al calentamiento de la soldadura A .

El fenómeno descrito corresponde a un proceso adiabático, ya que ni por las soldaduras de la varilla ni por el resto de la varilla hay transferencias caloríficas con el exterior.

Cuando acaece un efecto Peltier adiabático la cantidad de carga eléctrica que se traslada de un lado a otro de una soldadura, en un determinado período de tiempo, está acotada por la intensidad de corriente y la diferencia de potencial correspondiente. En el caso del efecto Peltier tiene sentido hablar de carga eléctrica que se traslada, y ello se debe en el fondo a que tienen diferente electronegatividad¹¹⁴ los metales conectados (que en el ejemplo mostrado son Sb y Bi); así, en relación al desarrollo de un efecto Peltier adiabático puede hacerse referencia a cierta carga eléctrica que se traslada de un lado a otro de la soldadura más fría como si de un sistema mecánico se tratase.

6.1.2. ► La 2ª relación de Kelvin termoeléctrica ◀

El desarrollo de un efecto Peltier isotérmico reversible-Clausius, que corresponde a un proceso reversible-Clausius isotérmico, está regido por la 2ª relación de Kelvin.

Enunciado de la 2ª relación de Kelvin termoeléctrica para una cierta cantidad de carga que traspasa una soldadura de un termopar ideal:

Sea que M (el sistema) consiste en m culombios de cantidad de carga. Es proporcional a la temperatura absoluta T y al número m de culombios de M la cantidad de calor Π mínimo necesario que se ha de transferir, entre la soldadura y una fuente de calor a temperatura T , para que por la soldadura fría pueda haber traspaso isotérmico de una cantidad m de culombios en proceso \mathcal{P}_{RC} , sin que cambie la temperatura T (proceso isotérmico de traspaso de la soldadura). Simbólicamente,

$$\Pi = m \cdot \varepsilon \cdot T^{115},$$

donde ε es el poder termoeléctrico que tendría el termopar que se formase uniendo el extremo izquierdo de la varilla a considerar con el extremo derecho de ella.

Dada la 2ª relación de Kelvin (de la termoelectricidad) se deduce que el paso isotérmico a temperatura absoluta T de una fracción s de la carga m por la soldadura a considerar se requiere una cantidad de calor Q tal que $Q = s \cdot m \cdot \varepsilon \cdot T$, siendo s la fracción de la carga m que ‘pasa’ finalmente.

Dado un intervalo de temperaturas suficientemente reducido, la constante de proporcionalidad ε de la igualdad anterior es prácticamente independiente de la temperatura (es decir, para intervalos de temperaturas suficientemente pequeños cualquier termopar puede considerarse ideal), y también del número $s \cdot m$ de culombios que ‘pasan’ en un tiempo dado. Así, si con dos valores posibles de Q se cumple tanto $Q_1 = s \cdot m \cdot \varepsilon \cdot T_1$ como $Q_2 = s \cdot m \cdot \varepsilon \cdot T_2$, entonces ha de cumplirse, e

¹¹⁴**Electronegatividad:** Es una medida de la capacidad de un átomo (o incluso de un grupo funcional) para atraer a los electrones, cuando forma un enlace químico en una molécula. El Sb es más electronegativo que el Bi.

¹¹⁵Esta igualdad puede deducirse de lo expuesto en la página 293 de Callen, Herbert B., *Termodinámica: introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible*.

n lo que respecte a un termopar en condiciones de idealidad, que

$$(Q_1/T_1) = (Q_2/T_2).$$

6.1.3. ► Determinación de una transformación Tr_{MRI_2} R_{rr} -relacionada con una Tr_{MRI_1} previamente dada ◀

Para la determinación de una transformación Tr_{MRI} equivalente a una dada, se toma como sistema M_R de referencia, una cantidad de m culombios de carga eléctrica inicialmente pendiente de pasar de un lado a otro de una soldadura entre dos metales de diferente electronegatividad, atendiendo a razones ya expuestas anteriormente.

Dada la 2ª relación de Kelvin termoeléctrica, se deduce, para el sistema M_R , que la cantidad Q de calor transferido para que pase una cantidad Q de carga eléctrica por B en proceso isotérmico se puede determinar conociendo, como variables independientes, Q y la temperatura T de la fuente calorífica en contacto. El traspaso isotérmico de carga por la soldadura B conlleva una transformación clausiana del tipo $\{(Q(e), -Q(e))\}$.

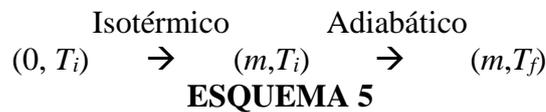
Si al proceso isotérmico asociado a una sucesión $\{(Q(e), -Q(e))\}$ se concatena con un proceso adiabático, la transformación seguirá siendo del tipo $\{(Q(e), -Q(e))\}$, ya que todo proceso adiabático conlleva una transformación clausiana nula.

Una manera de conseguir para M_R un proceso adiabático sería la siguiente:

Una vez que toda la carga de M_R ha pasado isotérmicamente al otro lado de la soldadura B (ocupado por B_i), se retira de B la fuente calorífica a temperatura T . A partir de dicho momento los electrones de M_R (que ya han pasado al otro lado de la soldadura) se expanden adiabáticamente transfiriendo trabajo, con lo que se enfría M_R , y con ello se enfría adiabáticamente el sistema M_R .

El trabajo W transferido en una expansión electrónica isotérmica de M_R puede determinarse en función de s y T como variables independientes (considerar la igualdad $Q = s.m.\epsilon.T$, y que en un proceso isotérmico reversible-Clausius $Q = -W$). Por otra parte, no se conocen otras leyes por las que en un proceso isotérmico asociado a un termopar ideal se infiera que Q es también función que depende de otro conjunto de variables independientes que no sea $\{s,T\}$. Así, se infiere, en procesos reversible-Clausius en general (incluso en procesos reversible-Clausius adiabáticos), tanto que $Q = g(s,T)$ como que $W = h(s,T)$ en lo que respecta al gas electrónico asociado a M_R .

Dado que para la concatenación de procesos descrita tanto Q como W pueden expresarse en función de s y T en caso de termopar ideal, en caso de termopar ideal puede establecerse la relación entre Q y W considerando exclusivamente los dos parámetros s y T . Esto implica, a su vez, que en lo relativo a dicho tipo de concatenaciones los diferentes estados del sistema M_R pueden ser descritos por pares del tipo (s,T) . A partir de aquí puede establecerse el siguiente esquema para el tipo de concatenación de procesos descrito anteriormente:



Así, la concatenación antedicha empieza en un estado $(0, T_i)$ y acaba en un estado (m, T_f) .

Aparte de la concatenación de procesos descrita (un proceso isotérmico seguido de un proceso adiabático), puede tomarse otra alternativa a la antedicha, que empieza en el estado $(0, T_i)$ y acaba en el estado (m, T_f) , es decir que empieza y acaba entre los mismos estados que entre los que empieza y acaba la concatenación antedicha. Ésta consistiría en un proceso adiabático seguido de un proceso isotérmico, consistente en producir previamente una corriente eléctrica adiabática del mismo sentido que la de la 1ª concatenación considerada. Esto implicará una expansión adiabática del gas electrónico previamente acumulado en la parte de S_b de la soldadura B (con el consiguiente

enfriamiento adiabático). A continuación, se suspende la corriente eléctrica y se deja que los electrones de M_R vuelvan a acumularse en la parte de B de Sb . Seguidamente, se coloca una fuente térmica a la temperatura T_f adquirida finalmente por M_R en el previo proceso adiabático, y a continuación se activa otra vez una corriente eléctrica con la misma diferencia de potencial que la previa. Se consigue con ello un proceso isotérmico reversible-Clausius, que se suspende justo cuando toda la carga de M_R ha pasado al otro lado de la soldadura B .

6.1.4. ► **Conclusión de que la relación R_{rt} es de equivalencia** ◀

Sea Tr_{MRI1} la transformación clausiana concerniente a la 1ª concatenación dada de procesos descrita en la sección anterior. Sea Tr_{MRI2} la transformación clausiana (que es diferente a Tr_{MRI1}) de la 2ª concatenación dada en la sección anterior. Dado lo expuesto, se constata que un suministro de calor Q_1 a una temperatura absoluta T_1 (durante una transformación propia de proceso isotérmico reversible-reversible) es equivalente a un suministro de calor Q_2 a una temperatura absoluta T_2 si se cumple $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ (ver anterior sección 6.1.2.). Dada la propiedad de transitividad de los valores $\frac{Q_i}{T_i}$, queda demostrada

entonces la transitividad de la relación R en el contexto de las transformaciones clausianas asociadas a los procesos reversible-Clausius, con lo queda demostrado que la relación R es de equivalencia en el ámbito de las transformaciones clausianas asociadas a procesos reversible-Clausius.

La función $F \equiv \frac{Q}{T}$ es la función protoentrópica que permitirá averiguar si dos transformaciones tipo Tr_{MRI} son equivalentes. Como es patente, F se puede utilizar para asignar biunívocamente un valor numérico a cada clase de equivalencia derivada del conjunto de las transformaciones Tr_{MRI} (asociadas a los procesos reversible-Clausius isotérmicos).

Dado cómo están caracterizadas las transformaciones clausianas (por series del tipo $\{Q(e), W(e)\}$), la determinación del valor de F para una transformación Tr_{MRI} dada requiere del conocimiento de la función $Q(e)$ asociada a un proceso isotérmico reversible-Clausius asociado a la transformación Tr_{MRI} dada, siendo el dominio de $Q(e)$ el conjunto de estados termodinámicos asociado al procesos considerado asociado a la transformación dada. Así, el cálculo de F conlleva en muchos casos la determinación de la forma de la función de $Q(e)$; y resulta que el cálculo de $Q(e)$ requiere del conocimiento de los parámetros de estado del sistema. Esta conclusión tiene importancia incluso en lo relativo a transformaciones clausianas asociadas a procesos reversible-Clausius no isotérmicos (ver secciones que siguen).

6.2. **Recapitulación sobre la relación R_{rt} y extensiones de la misma**

La relación R_{rt} que aparece definida en la sección 4.6.1. es transitiva, como puede deducirse cuasidirectamente considerando la 2ª *relación de Kelvin* termoeléctrica. Esto conlleva que R_{rt} sea una relación de equivalencia (ya se demostró que es reflexiva y simétrica) y, por tanto, que pueda ser la base de una magnitud física fundamental estándar cuyo dominio sean las transformaciones Tr_{MRI} .

Por otra parte, ya se ha visto que las transformaciones Tr_{MRI} consisten en sucesiones del tipo $\{(Q(e), -Q(e))\}$. Dada la construcción conceptual de la función protoentrópica F , ésta ha de poder ser determinada a partir del conocimiento de la sucesión $\{(Q(e), -Q(e))\}$ asociada a la transformación Tr_{MRI} dada. Está garantizado que de dicha sucesión se puede conocer la cantidad total de calor transferido durante el proceso asociado, lo cual es un

dato necesario para conocer F ; pero para acabar de conocer F a partir de dicha sucesión también se ha de poder conocer la temperatura T (es decir, la temperatura T de la parte del proceso que corresponde al subproceso isotérmico reversible-Clausius de la transformación Tr_{MRI} a considerar), lo cual es factible en principio. Ahora bien, no está consolidado que para todo tipo de sistema termodinámico M pueda determinarse T de la sucesión dada $\{(Q(e), -Q(e))\}$; pero sí al menos en casos relativamente sencillos, como el del gas ideal¹¹⁶.

Ahora bien, las sucesiones $\{(Q(e), -Q(e))\}$ son un subtipo relativamente restringido de las sucesiones $\{(Q(e), W(e))\}$, por lo que estaría relativamente restringido el dominio de procesos que podrían subsumirse con una teoría construida en base a una magnitud sustentada específicamente en R_r . No obstante, en principio es posible extender lícitamente la relación R_r de manera que puede obtenerse una relación R_r de equivalencia cuyo dominio abarque también las transformaciones Tr_M asociadas a procesos reversible-Clausius no isotérmicos sin cambio de fase (ver sección 4.1. de la parte 1). Sacando a colación dicha extensión se pretende desarrollar, para las transformaciones Tr_M asociadas a procesos reversible-Clausius, una magnitud de construcción análoga a la que desemboca en la función-magnitud de estado E .

Finalmente, la relación R_r ha de intentarse extender a la relación R (cuyo dominio abarca todas las transformaciones clausianas), pues R ha de abarcar las transformaciones clausianas asociadas a procesos irreversible-Clausius. Cabe señalar que entre los procesos irreversible-Clausius los hay que contienen estados termodinámicos conectables por procesos reversible-Clausius, y los hay que no.

Con Clausius quedó claro que puede introducirse una magnitud de estado asociada a R_r , pero el tema de derivar una magnitud estado asociada a R es asunto que sólo se ha conseguido parcialmente, y no está claro todavía si es posible o no desarrollar una magnitud estado sustentada en R sin restringirse previamente a una parte del dominio de R (se trata de un problema teórico de la termodinámica de los procesos irreversible-Clausius).

En contrapartida, no hay problemas similares para introducir un concepto de E como función de estado, pues para el conjunto de todos los estados termodinámico físicamente posibles es posible definir de una manera u otra una magnitud de estado de E .

De todas maneras, la obtención de una magnitud análogamente paralela a la de E , en el contexto de las transformaciones Tr_M asociadas a procesos reversible-Clausius es importante, ya que permite simplificar la resolución del siguiente problema teórico:

Sean dados dos estados e_i y e_f posibles de un sistema M . Determinar por comprensión la clase de las transformaciones Tr_M que llevan un sistema dado M del estado e_i al estado e_f , esto es, determinar el valor de la función F a partir del par (e_i, e_f) .

En la 2ª parte de esta reconstrucción del concepto clausiano entrópico se expondrá con detalle la extensión de la relación R_r (para llegar a la relación R_r), la introducción de la función de estado S (entropía), y la resolución de Clausius del problema planteado.

¹¹⁶En el caso de los gases ideales, todos los estados son conectables con procesos asociados a transformaciones Tr_{MRI} , incluso suponiendo que puede variar el nº de moles n . Esto se debe a que las pendientes de las curvas de procesos adiabáticos son diferentes a las pendientes de las curvas de procesos isotérmicos.

RECONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO ENTRÓPICO DE LA 1ª ETAPA DE LA 2ª FASE CLAUSIANA (2ª PARTE)

7.1. EXTENSIÓN DE LA RELACIÓN R_{rt}

La relación R_{rt} se obtiene de una restricción de la relación R (ver introducción de R en la sección 4.6.1. de la parte 1), la cual se planteó para todas las transformaciones clausianas Tr_M asociadas a procesos que empiecen y acaben en estados caracterizados con los mismos parámetros con los que se plantea la equivalencia calor-trabajo. Se puede asegurar que R_{rt} es de equivalencia, algo que no puede decirse de R considerada en todo su dominio. Dado esto, una cuestión que habría que contestar es la siguiente:

¿De todas las restricciones de R que sean de equivalencia cuál es la que tiene el dominio más extenso, es decir, cuál es la que incluye sendos dominios de las otras restricciones de R que también sean de equivalencia?

A la relación sugerida implícitamente por la anterior pregunta se la denominará aquí con el término “ R^* ”. En principio cabe pensar que la relación R^* se podría obtener extendiendo sucesivamente la relación R_{rt} ; sin embargo, Clausius no fue más allá de extender R_{rt} en dos fases hasta llegar a una relación R_r restringida al dominio de las transformaciones clausianas asociadas a los procesos reversible-Clausius en general. En la 1ª fase de extensión clausiana se extiende R_{rt} pasando a una relación R'_{rt} cuyo dominio abarca también todas las transformaciones Tr_M asociadas a los procesos producto de la concatenación de un número finito de procesos resultado de concatenar uno reversible-Clausius isotérmico con uno reversible-Clausius adiabáticos; en la 2ª fase de extensión clausiana se acaba de obtener la relación R_r , mediante la extensión final del dominio de la relación R'_{rt} (que es resultado de la 1ª fase de extensión de R_{rt}) de manera que se incluye también las transformaciones Tr_M asociadas a procesos reversible-Clausius no isotérmicos y no adiabáticos (ya sea con cambio de fase o sin). Se trata de una concatenación de extensiones representable con el siguiente esquema:

$$R_{rt} \rightarrow R'_{rt} \rightarrow R_r$$

Sea que a la relación R_{rt} le corresponda el dominio D_{rt} ; sea que a la relación R'_{rt} le corresponda el dominio D'_{rt} ; y sea que a la relación R_r le corresponda el dominio D_r . Entonces

$$D_{rt} \subset D'_{rt} \subset D_r$$

Definición de la relación R_r :

Dos transformaciones Tr_{M1} y Tr_{M2} del dominio D_r son equivalentes si y sólo si existen dos procesos alternativos Pr_1 y Pr_2 (Pr_1 correspondiente a Tr_{M1} y Pr_2 correspondiente a Tr_{M2}) tales que parten del mismo estado e_i y acaban en el mismo estado e_f , para una cierta cantidad dada de una determinada substancia.

▣ La relación R_r es, al igual que R_{rt} , lógicamente reflexiva y simétrica; sin embargo, al igual que R_{rt} , no es lógicamente transitiva. No obstante, puede mostrarse que R_r es empíricamente transitiva en el dominio de las transformaciones clausianas asociadas a los procesos reversible-Clausius.

7.1.1. ► Determinación de una transformación clausiana de D_r que esté R_r -relacionada a una transformación clausiana dada de D_r ◀

Similarmente a cómo se ha establecido que R_{rt} es de equivalencia (ver sección 6.1.3.), en el contexto de Clausius podría argumentarse en principio, implícitamente, que R_r es de

equivalencia determinando cómo averiguar si una transformación Tr_{M_2} de D_r está relacionada con una transformación previamente dada Tr_{M_1} de D_r . Ahora bien, en el contexto de Clausius semejante averiguación sólo se logró de manera sistemática en el dominio de las transformaciones clausiuanas asociadas a procesos reversible-Clausius.

Para explicar la determinación a la que se ha hecho referencia, conviene realizar, desde un punto de vista lógico, una escisión previa del dominio D_r . Como ya se ha sugerido, el dominio D_r se puede dividir en dos subconjuntos:

a) El de las transformaciones Tr_M asociadas a los procesos resultado de concatenar un número finito de procesos formados por uno reversible-Clausius isotérmico seguido de un proceso reversible-Clausius adiabático.

b) El de las transformaciones Tr_M asociadas a los procesos reversible-Clausius sin subprocesos isotérmicos.

■ Esto es, $D_r = D_{rt}' \cup (D_r - D_{rt}')$, siendo D_{rt}' el dominio de la relación R_{rt}' .

Se verá que el procedimiento de determinación de transformaciones R_r -relacionadas a las pertenecientes a $(D_r - D_{rt}')$ se puede aplicar para determinar las transformaciones R_r -relacionadas a cualquiera de D_r .

Condición necesaria y suficiente para que una transformación $Tr_{M_2} \in D_{rt}'$ esté R_{rt}' -relacionada a otra transformación $Tr_{M_1} \in D_{rt}'$ prefijada:

Considérense las transformaciones que pueden obtenerse concatenando dos transformaciones $Tr_M RI_1$ y $Tr_M RI_2$ respectivamente asociadas a procesos reversible-Clausius isoterms. Toda transformación Tr tal que $Tr = Tr_M RI_1 \oplus Tr_M RI_2$ será tomada como transformación del dominio de la relación R_{rt1} , que es la relación obtenida de la extensión de R_{rt} al dominio de las transformaciones $Tr = Tr_M RI_1 \oplus Tr_M RI_2$ (esto es, el dominio de R_{rt1} es la unión del conjunto de las transformaciones $Tr_M RI$ con el de las transformaciones $Tr = Tr_M RI_1 \oplus Tr_M RI_2$). Si el dominio de transformaciones Tr tales que $Tr = Tr_M RI_1 \oplus Tr_M RI_2$ se denomina D_2 , resulta que el dominio de R_{rt1} es igual a $D_{rt} \cup D_2$.

Por extensión de la definición de R_{rt} , la relación R_{rt1} se define así:

Las transformaciones Tr_{M1} y Tr_{M2} de su dominio estarán R_{rt1} -relacionadas si y sólo si existen dos procesos PR_1 y PR_2 (PR_1 correspondiente a Tr_{M1} y PR_2 correspondiente a Tr_{M2}) tales que parten del mismo estado e_i y acaban en el mismo estado e_f , para una cierta cantidad dada de una determinada substancia.

■ La nueva relación R_{rt1} es, al igual que la relación R_{rt} , lógicamente reflexiva y simétrica; sin embargo, al igual que la relación R_{rt} , no es lógicamente transitiva. No obstante, puede mostrarse que R_{rt1} es empíricamente transitiva. Para ello, considérese la introducción de la función F_1 , cuyo dominio es el de R_{rt1} , tal que se define de la siguiente manera:

$$F_1(Tr_M RI_1 \oplus Tr_M RI_2) \stackrel{def}{=} F(Tr_M RI_1) + F(Tr_M RI_2).$$

Con la consideración de F_1 , se puede enunciar la siguiente proposición:

Proposición 1:

La transformación $Tr_M RI_i \oplus Tr_M RI_j$ estará R_{rt1} -relacionada con la transformación $Tr_M RI_k \oplus Tr_M RI_l$ si y sólo si $F_1(Tr_M RI_i \oplus Tr_M RI_j) = F_1(Tr_M RI_k \oplus Tr_M RI_l)$.

■ La consideración de la *proposición 1* conlleva concluir que el papel teórico de F_1 es el mismo que el de F . Véase la demostración de la *proposición 1*:

Demostración de la proposición 1:

Para demostrar la *proposición 1* se aplica de entrada la *proposición 1* de la sección 4.6.1. de la 1ª parte. Es decir, 1º se demuestra que el criterio expuesto es válido para determinar la R_{rt} -equivalencia de dos transformaciones $Tr_M RI_i \oplus Tr_M RI_j$ y $Tr_M RI_k \oplus Tr_M RI_l$.

en el caso de un sistema M consistente en una cantidad de m culombios en las cercanías de una soldadura de un termopar ideal. Una vez demostrada la validez del criterio para dicho sistema M , aplicando la proposición 1 de la sección 4.6.1. se concluye que el criterio es válido para cualquier tipo de sistema M .

Sea M una cantidad de m culombios de carga eléctrica. A continuación 1° se demuestra que si $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus TrMRI_l$ están R_{rt} -relacionadas, entonces, para una cantidad de m culombios, $F_1(TrMRI_i \oplus TrMRI_j) = F_1(TrMRI_k \oplus TrMRI_l)$.

Esta parte de la demostración constituye además un procedimiento para comprobar que $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus TrMRI_l$ están R_{rt} -relacionadas, y conlleva la consideración previa de un estado inicial e_i junto con un estado final e_f , dada la definición establecida para la relación R_{rt} .

Sin pérdida de generalidad, se puede considerar que el estado inicial e_i corresponde a una determinada temperatura T (pues el dominio consiste en transformaciones clausianas a las que les corresponden procesos reversible-Clausius) y una fracción $s = 0$ de carga al otro lado de la soldadura a considerar; de la misma manera, se puede considerar que el estado final e_f corresponde a una determinada temperatura T' y una fracción $s = 1$ de carga al otro lado de la soldadura.

En el caso de la transformación $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$, su desarrollo consta de una 1ª fase consistente en el desarrollo de un proceso Pr_i (compuesto por un proceso reversible-Clausius isotérmico seguido de uno adiabático) asociado a la transformación $TrMRI_i$, y después, de una 2ª fase consistente en el desarrollo de un proceso Pr_j (compuesto por un proceso reversible-Clausius isotérmico seguido de uno adiabático) asociado a la transformación $TrMRI_j$.

Al final del proceso Pr_i el sistema queda en el estado (T, s_i) , y al final del proceso Pr_j (es decir, al final de la transformación $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$) el sistema pasa al estado $(T', 1)$, de manera que la fracción de carga que pasa al otro lado durante el proceso Pr_j es tal que se cumple $s_j = 1 - s_i$. Similarmente, al final del proceso Pr_k el sistema queda en el estado (T, s_k) , y al final del proceso Pr_l el sistema pasa al estado $(T', 1)$, de manera que la fracción de carga que pasa al otro lado durante el proceso Pr_l es $s_l = 1 - s_k$. Así, si $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus TrMRI_l$ están R_{rt} -relacionadas, se ha de cumplir $s_i + s_j = s_k + s_l = 1$. Esto implica, dadas las propiedades de los números reales, que si $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus TrMRI_l$ están R_{rt} -relacionadas, se ha de cumplir $(s_i + s_j) \cdot m \cdot \varepsilon = (s_k + s_l) \cdot m \cdot \varepsilon = m \cdot \varepsilon$.

Considerando la 2ª relación de Kelvin de la termoelectricidad se cumple que para un sistema de m culombios asociada a una soldadura de un termopar ideal se cumple que dos transformaciones $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus F(TrMRI_l)$ están R'_{rt} -relacionadas si

$$\frac{Q_i}{T} + \frac{Q_j}{T} = \frac{Q_k}{T} + \frac{Q_l}{T}.$$

Dada la proposición 1 de la sección 6.6.1., junto con la definición de la función F , se deduce entonces que para cualquier sistema termodinámico se cumple lo siguiente:

Dos transformaciones $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus F(TrMRI_l)$ están R'_{rt} -relacionadas si

$$F(TrMRI_i) + F(TrMRI_j) = F(TrMRI_k) + F(TrMRI_l).$$

Dada la definición de F_1 , dos transformaciones $TrMRI_i \oplus TrMRI_j$ y $TrMRI_k \oplus F(TrMRI_l)$ están R'_{rt} -relacionadas si $F_1(TrMRI_i \oplus TrMRI_j) = F_1(TrMRI_k \oplus F(TrMRI_l))$. Habiendo llegado a esta conclusión se demuestra a implicación directa asociada a la proposición 1.

Para demostrar la inversa, es decir, para demostrar que si se cumple la igualdad $F_1(TrMRI_i \oplus TrMRI_j) = F_1(TrMRI_k \oplus TrMRI_l)$, entonces $TrMRI_i \oplus TrMRI_j = TrMRI_k \oplus TrMRI_l$ están R'_{rt} -relacionadas, se considera que se cumple $1 = s_i + s_j = s_k + s_l$, la mencionada 2ª relación de Kelvin y la proposición 1 de la sección 4.6.1.

Generalizando la proposición 1 de esta sección, se puede concluir la siguiente proposición: **Proposición 2:**

Sea F_n una función real cuyo dominio son concatenaciones de n transformaciones $Tr_M RI$. Sea F_m una función real cuyo dominio son concatenaciones de m transformaciones $Tr_M RI$. Sea que F_n y F_m se definen de la siguiente manera:

$$F_n(\bigoplus_{i=1}^{i=n} Tr_M RI_i) \equiv \sum_{i=1}^{i=n} F(Tr_M RI_i) \text{ y que } F_m(\bigoplus_{j=1}^{j=m} Tr_M RI_j) \equiv \sum_{j=1}^{j=m} F(Tr_M RI_j).$$

Se cumple lo siguiente:

$$[(\bigoplus_{i=1}^{i=n} Tr_M RI_i \text{ está } R'_r\text{-relacionada con } \bigoplus_{j=1}^{j=m} Tr_M RI_j) \Leftrightarrow (F_n(\bigoplus_{i=1}^{i=n} Tr_M RI_i) = F_m(\bigoplus_{j=1}^{j=m} Tr_M RI_j))]$$

Dado que la relación de igualdad numérica es de equivalencia, aplicando la **proposición 2** se concluye que la relación R'_r es de equivalencia; además, el cumplimiento de la **proposición 2** constituye una base para un procedimiento con el que determinar la equivalencia o no de sendas transformaciones Tr_M asociadas a dos procesos cada uno resultado de la concatenación finita de procesos reversible-Clausius isoterms (cada uno, a su vez, seguido de proceso reversible-Clausius adiabático). Así, queda patente que las funciones de la serie $\{F_i\}$ (F_i es una función cuyo dominio es una concatenación de i transformaciones) se pueden utilizar para asignar biunívocamente un valor numérico a cada clase de equivalencia derivada del conjunto de las transformaciones de D'_{rt} .

7.1.2. ► Determinación de una transformación clausiana de $(D_r - D'_{rt})$ que esté R_r -relacionada a una transformación clausiana dada de $(D_r - D'_{rt})$ ◀

Básicamente, en esta sección se introduce un método para averiguar si dos transformaciones Tr_{M1} y Tr_{M2} están R_r -relacionadas. Se trata de un método paralelo al que Clausius introdujo, pero no es el mismo, ni siquiera en lo esencial. Clausius se basó en la idea de que todo ciclo termodinámico \mathbb{P}_{RC} puede determinarse como resultado de una concatenación de ciclos bien definidos de Carnot (ver pie de la figura 6 de la página 123); sin embargo, este método se basa en la suposición falaz de que todos los ciclos de Carnot de todos los sistemas pueden reproducirse mediante procesos unívocos en relación a los valores de los parámetros de estado termodinámico). El método que se presenta aquí está introducido en pos de salvar la problemática indicada (a diferencia que el de Clausius, se basa en el concepto de transformación clausiana y no en el de proceso termodinámico definido con parámetros sistémicos), pero sobre todo se introduce en pos de establecer de manera puramente lógico-conceptual la magnitud entrópica clausiana; sin embargo, las concepciones en las que está basado son relativamente muy abstractas. De todas maneras, al fin y al cabo las concepciones introducidas en dicho método son homólogas a las implicadas al determinar de forma lógico-conceptual un desplazamiento cinemático asociado a un movimiento a partir de su descripción con una gráfica de velocidad instantánea respecto del tiempo ($\vec{v}_{inst} - t$). Dicho método lógico-conceptual está expuesto en el apéndice 3 de este ensayo, y en el fondo no deja de ser el cálculo del área de la curva de una gráfica ($\vec{v}_{inst} - t$) como límite de áreas calculadas sumando áreas de rectángulos arbitrariamente pequeños conseguidos de la curva de la gráfica, pero empleando el concepto de clases cocientes de Cauchy y el de condicional contrafáctico. Para facilitar la comprensión de lo que sigue en esta sección se introduce a continuación una tabla de correspondencias (ver página siguiente) que contiene una serie de términos cuyos respectivos significados se implementan progresivamente en el desarrollo de esta sección.

También se ha de tener en cuenta para lo que sigue que los resultados que aparecen en la anterior sección 7.1.1 son aplicados para conseguir determinar una $Tr_{M2} \in (D_r - D'_{rt})$ que

esté R_r -relacionada a una transformación Tr_{M1} del mismo tipo previamente dada. A su vez, dicho método paralelo al de Clausius se basa en una interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo*, que se introduce más adelante en este capítulo (y está introducido con más detalle en la parte de apéndices).

TABLA III

CONCEPCIONES CINEMÁTICAS	CONCEPCIONES TERMODINÁMICAS
Movimiento rectilíneo uniforme (MRU)	Transformación clausiana K-uniforme (Tr_{MRI})
t	p
Velocidad instantánea s (\vec{v}_{inst})_s en un movimiento formado por movimientos MRU concatenados: $\frac{(\Delta x)_s}{(\Delta t)_s}$	Condición contrafáctica s de una conjunción finita de condicionales contrafácticas: $\frac{\Delta\left(\frac{Q_s}{T_s}\right)}{\Delta p_s}$
<i>Velocidad instantánea (\vec{v}_{inst})</i>	$\frac{d\left[\left(\frac{Q}{T}\right)(p)\right]}{dp}$
Desplazamiento elemental de conjunto discreto: $(\Delta x)_{sj}^i$	$F(Tr_M RI_{sj}^i)$
Conjunto finito de desplazamientos de MRU concatenados y acotados en el tiempo: $(Desplazamiento\ neto)_j = (\text{Área})_j = \left(\sum_{s=1}^{s=n_j} (\Delta x)_{sj}\right)$	Conjunción finita de condicionales contrafácticos: (Clase cociente de transformaciones clausianas) _j = $= F_{n_j} \left(\bigoplus_{s=1}^{s=n_j} Tr_M RI_{sj} \right) = \sum_{s=1}^{s=n_j} \frac{\Delta\left(\frac{Q_s^j}{T_s^j}\right)}{\Delta p_s^j} \Delta p_s^j$
Continuum de desplazamientos ‘infinitesimales’ de MRU concatenados: $(Desplazamiento\ neto)_j =$ $= (\text{Área})_j = \lim_{n_{ij} \rightarrow \infty} \left(\sum_{s=1}^{s=n_{ij}} (\Delta x)_{sj}^i\right)$	Conjunción infinita no discreta de condicionales contrafácticos: (Valor clase cociente de transformaciones clausianas) _j = $= \lim_{n_{ij} \rightarrow \infty} F_{n_{ij}} \left(\bigoplus_{s=1}^{s=n_{ij}} Tr_M RI_{sj}^i \right) =$ $\lim_{n_{ij} \rightarrow \infty} \sum_{s=1}^{s=n_{ij}} \frac{\Delta\left(\frac{Q_s^{ij}}{T_s^{ij}}\right)}{\Delta p_s^{ij}} \Delta p_s^{ij}$

Otro punto a considerar es que, en consonancia con lo expuesto en el apéndice 3, la interpretación lógico-conceptual aplicada del *Teorema fundamental del cálculo* tiene lugar en el contexto a los cambios físicos en general tras ser caracterizados en relación a lo esencial de lo que es un cambio. Por ello, la aplicación de dicha interpretación es necesario caracterizar las transformaciones Tr de $(D_r - D_{rt})$ como cambios.

7.1.2.1. Sobre la caracterización de las transformaciones Tr_M asociadas a los procesos \mathbb{P}_{RC} no isotérmicos y no adiabáticos

Como referencia histórico-científica, se considera de entrada la caracterización de Clausius al respecto de los procesos termodinámicos asociados a transformaciones Tr de $(D_r - D_{rt})$. Clausius aplicó la técnica de representar aproximativamente (ver figura 6 de la

página siguiente) los procesos \mathbb{P}_{RC} no isotérmicos mediante concatenaciones de líneas representativas de procesos isotérmicos cada una seguida de una propia de proceso adiabático-Clausius. Sin embargo, como base para determinar si dos transformaciones Tr de $(D_r - D'_r)$ están *R-relacionadas*, dicha caracterización es insuficientemente rigurosa, tanto desde un punto de vista matemático como lógico-conceptual¹¹⁷.

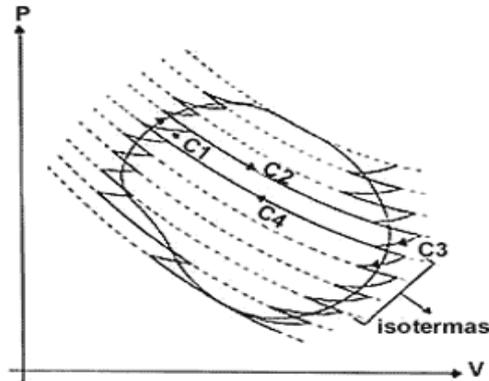


Figura 6. Resultado del método clausiano de aproximarse a un proceso \mathbb{P}_{RC} no isotérmico mediante isothermas y adiabáticas.

La línea cerrada continua suave sin 'picos' representa un proceso \mathbb{P}_{RC} cíclico real dado. La línea zigueante continua es resultado de reproducir secuencialmente ciclos de Carnot diferentes encadenados de manera que parte del proceso adiabático de vuelta de cada uno coincide con parte del proceso adiabático de ida del siguiente. Así, excepto el 1° y el último de los segmentos adiabáticos, el resto de segmentos adiabáticos están doblemente recorridos aunque en sentidos contrarios. Por tanto, netamente estos segmentos doblemente recorridos pueden considerarse 'nulos' (trazados entonces discontinuamente). El resultado neto de reproducir dicha secuencia de ciclos es un proceso representado por una línea zigueante continua, la cual es vislumbrada como representación 'aproximativa' del proceso real.

A partir del concepto de Q Clausius define un concepto de diferencial inexacto dQ concretándolo como transferencia de calor correspondiente a un tramo no 'contrarrestado' de un ciclo cualquiera de Carnot arbitrariamente pequeño de los referidos en relación a la figura 6. Una definido su concepto de diferencial inexacto dQ , de que $\Delta S = Q/T$ en un proceso isotérmico reversible-Clausius Clausius llega a la conclusión de que en un proceso reversible-Clausius no isotérmico comprendido entre un estado e_i y un estado e_f se cumple

$\int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ}{T}$. Sin embargo, este método expuesto adolece del defecto de que no todo ciclo de

Carnot que unívocamente determinado en lo que respecta al proceso (proceso como sucesión continua de estados terodinámicos parametrizados) seguido por el sistema.

La versión que se presenta aquí para caracterizar las transformaciones de $(D_r - D'_r)$ constituye una base presumiblemente más rigurosa, y se espera también que sirva para precisar mejor lo correcto y lo incorrecto del planteamiento entrópico de Clausius al respecto de las transformaciones de $(D_r - D'_r)$.

¹¹⁷Para detalles sobre la falta de rigor de Clausius al respecto del caso de los procesos reversible-Clausius no isotérmicos, considerar *Equilibrium Thermodynamics* (Adkins). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

La caracterización que se expone aquí para transformaciones Tr de $(D_r - D_{rt}')$ se realiza de entrada en función de un subconjunto de las transformaciones de D_{rt}' : las transformaciones *K-uniformes* (ver definición al final de página). El papel de las transformaciones *K-uniformes* es paralelo al papel de los movimiento rectilíneos uniformes en la caracterización de un movimiento de velocidad variable (ver al respecto el apéndice 3).

Para definir una transformación *K-uniforme* se introduce 1° un concepto que aquí se denota con el término “*K*”: *K* es el calor transferido medio correspondiente a un cambio unidad de un parámetro p (de estado) que en principio puede ser cualquiera mientras quede finalmente fijado, esto es, $K \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta p}$.

Definición de transformación *K-uniforme*: transformación clausiana asociada a un proceso isotérmico \mathfrak{P}_{RC} que se caracteriza precisamente por la invariabilidad del valor de *K*, esto es, porque $\frac{\Delta Q}{\Delta p}$ permanece constante al cambiar el estado e .

■ Con transformaciones *K-uniformes* pueden caracterizarse las transformaciones de $(D_r - D_{rt}')$ como concatenaciones de transformaciones *K-uniformes* en una cantidad que puede ser finita, infinita numerable o un *continuum*, de manera similar a cómo se caracteriza un movimiento cualquiera como concatenación (finita, infinita numerable o continua) de movimientos rectilíneos uniformes (ver al respecto el apéndice 3 sobre cómo se caracteriza un movimiento). Cuando se requiere un *continuum* de transformaciones *K-uniformes* para caracterizar una transformación Tr , la caracterización se realiza de la misma manera con que se caracteriza una locomoción no uniforme empleando un *continuum* de movimientos rectilíneos uniformes que pueden acaecer pero que *de facto* no acaecen (ver al respecto el apéndice 3). Así, al caracterizar una transformación de $(D_r - D_{rt}')$ se emplea un *continuum* de transformaciones *K-uniformes* que podrían acaecer pero que *de facto* no lo hacen. Esto implica que para caracterizar una transformación Tr de $(D_r - D_{rt}')$ se recurre en el fondo a un conjunto continuo de enunciados condicionales contrafácticos (ver en el apéndice 3 el tema en general de los enunciados condicionales contrafácticos) cuyos sendos sujetos se refieren a transformaciones *K-uniformes*. Como se verá en lo que sigue, es inherente a estos enunciados tener implicada una referencia a un estado termodinámico cualquiera e de la clase de estados termodinámicos implicados en el conjunto de los procesos Pr_{Tr} (Pr_{Tr} : proceso Pr asociado a una transformación Tr) asociados a una transformación a caracterizar de $(D_r - D_{rt}')$.

Al respecto del tema de la caracterización de transformaciones de $(D_r - D_{rt}')$ no se ha de olvidar que estos procesos Pr_{Tr} son representados en un espacio parametrizado. Por ejemplo, en el caso de los gases ideales (de los más simples de tratar), los procesos Pr_{Tr} se representan, en caso de que el n° de moles esté fijado, con líneas continuas en el espacio de ternas (p, V, T) , donde p es presión, V volumen y T temperatura absoluta. Cada una de estas líneas puede tomarse como sucesión continua de puntos.

Utilizando una terminología similar a la empleada en el análisis incorporado en la parte de apéndices sobre el cambio cinemático (o locomoción), dado un estado termodinámico e de los procesos Pr_{Tr} , al subproceso previo a la ocurrencia de un estado e se le denominará aquí *aproximación a e*; al subproceso posterior a la ocurrencia de un e se le denominará aquí *alejamiento de e*.

Es clave considerar que la caracterización de las transformaciones clausianas se realiza en pos de averiguar las clases de equivalencia de las mismas. Teniendo en cuenta esto, en

lo que respecta a las transformaciones de $(D_r - D_{rt})$ se ha recurrido a cierta interpretación lógico-conceptual que se ha establecido del *Teorema Fundamental del Cálculo*.

Interpretación lógico-conceptual del Teorema Fundamental del Cálculo:

Sea EC_1 un espectro finito de condicionales contrafácticos que caracterizan un cambio C_1 . Sea EC_2 un espectro finito de condicionales contrafácticos que caracterizan un cambio C_2 . Sea $\Sigma(EC)$ una función real tal que para espectros de condicionales contrafácticos EC finitos se cumple $\Sigma(EC_1) = \Sigma(EC_2) \Leftrightarrow EC_1 R EC_2$, siendo R una relación de equivalencia entre espectros EC . Sea EC_{inf1} un espectro infinito de condicionales contrafácticos que caracterizan un cambio continuo Cc_1 . Sea EC_{inf2} un espectro infinito de condicionales contrafácticos que caracterizan un cambio continuo Cc_2 . Sea que cada espectro infinito EC_{infj} puede caracterizarse a su vez por una serie infinita de espectros finitos $(\{ EC_j^i \})$ tal $EC_j^i \subset EC_{infj}$ y tal que se cumple que $(\Sigma_j^i)^{-1}$ ($(\Sigma_j^i)^{-1}$ es la antiimagen de $\Sigma(EC_j^i)$) tiene un condicional contrafáctico más que $(\Sigma_j^{i-1})^{-1}$. Sea una serie de Cauchy $\{ \Sigma_1^i \}$ (asociada a un espectro infinito EC_{inf1}) tal que $\Sigma_1^i = \Sigma(EC_1^i)$. Sea una serie de Cauchy $\{ \Sigma_2^i \}$ (asociada a un espectro infinito EC_{inf1}) tal que $\Sigma_2^i = \Sigma(EC_2^i)$.

Se cumple siempre: $EC_{inf1} R EC_{inf2} \Leftrightarrow \forall (\{ \Sigma_1^i \}, \{ \Sigma_2^i \})$ se cumple $\{ \Sigma_1^i \} \approx \{ \Sigma_2^i \}$, siendo \approx la relación de equivalencia entre series de Cauchy.

■ Comentario sobre la interpretación lógico-conceptual del Teorema Fundamental del Cálculo:

Importante: para acabar de aprehender esta interpretación del Teorema Fundamental del Cálculo es necesario considerar el apéndice 3.

Al respecto se ha de considerar que según la construcción de Cantor de los números reales un número real es una clase cociente de sucesiones de Cauchy \approx -equivalentes. Así, dada la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo*, resulta que cada clase de equivalencia de espectros EC_{infj} puede identificarse por un número real que consiste en una clase de equivalencia de sucesiones de Cauchy $\{ \Sigma_j^i \}$ tales que cada elemento Σ_j^i es un número con el que se puede identificar una clase de equivalencia de espectros finitos EC_i de condicionales contrafácticos.

■ Por otra parte, dada la *proposición 2* de la sección 7.1.1. de la parte 1, y dada la caracterización de una transformación clausiana por medio de un espectro de condicionales contrafácticos, se cumple, para un espectro finito EC de n condicionales contrafácticos, $\Sigma(EC_n) = F_n(Tr_n)$, siendo Tr_n la transformación clausiana asociada a EC_n .

Así, dada la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo*, junto con lo anteriormente comentado, caracterizando adecuadamente las transformaciones clausianas Tr de $(D_r - D_{rt})$, mediante espectros $EC_{inf}(Tr)$ (con uno finito no puede caracterizarse una Tr de $(D_r - D_{rt})$), puede finalmente construirse una función real Σ cuyo dominio es el conjunto de espectros $EC(Tr_x)$ (que pueden ser finitos o infinitos) tal que el valor de $\Sigma(EC(Tr_x))$ determina la clase de equivalencia de espectros $EC(Tr_x)$ equivalentes entre sí, y por ende la clase de equivalencia de transformaciones clausianas Tr_x equivalentes entre sí.

■ **Sobre determinación de condicional contrafáctico caracterizador de transformaciones en $(D_r - D_{rt})$:**

Supóngase el acaecimiento de un proceso termodinámico Pr_{Tr} que lleva asociada una transformación Tr de $(D_r - D_{rt})$. Considérese un estado e cualquiera que conforme Pr_{Tr} al

que le corresponde de alguna manera una temperatura T (más adelante se verá que T es la temperatura de una fuente calorífica en contacto con el sistema). Resulta que sólo existe un valor de los posibles de K (prefijado un parámetro p), y sólo uno, para las transformaciones K -uniforme tales que pueden desembocar en e y tales que a continuación les pueda seguir un subproceso de Pr_{Tr} que sea precisamente el desarrollo de Pr_{Tr} que sigue después de acaecer e (ver apéndice 3 para acabar de aprehender esta afirmación a través de la comprensión de la caracterización de un movimiento con vectores de velocidad instantánea). Esto es, a dichas transformaciones K -uniforme sólo les puede corresponder un determinado par de valores (K,T) . Así, relativo a un estado e , puede asegurarse que tiene sentido un enunciado como el siguiente:

Enunciado condicional contrafáctico tipo 1:

Si e es un estado de un Pr_{Tr} , a e le corresponde un determinado par de valores (K,T) asociado a las transformaciones K -uniforme posibles que desembocando en e le puedan seguir un alejamiento de e igual al del subproceso de Pr_{Tr} que puede acaecer (dado Tr) de facto después de acaecer e .

■ Así, cualquier transformación Tr de $(D_r - D_r')$ puede ser caracterizada mediante un espectro continuo de enunciados condicionales contrafácticos tipo 1 a los que respectivamente les corresponde, a cada uno, un par (K,T) que a su vez determina un conjunto de transformaciones K -uniformes.

Ahora bien, para caracterizar aquello que hace que una transformación clausiana pertenezca a una determinada clase de equivalencia es necesario otro tipo de enunciado contrafáctico. Para conseguir este otro tipo de enunciado contrafáctico es necesario entonces tener en cuenta la relación explícita entre Σ y el EC asociado a una transformación clausiana. Esto implica que es necesario determinar otro tipo de enunciado contrafáctico que se derive del anterior tipo 1. En pos de ello se establece un enunciado contrafáctico tipo 2 a modo de puente para llegar a un enunciado condicional contrafáctico definitivo (que es el tipo 3 que se expone más adelante).

Enunciado condicional contrafáctico tipo 2:

Tiene un determinado valor el valor $v = K/T$ correspondiente a las transformaciones K -uniforme tales que con ellas se pueda aproximarse al estado e de manera que el alejamiento de e sea igual al correspondiente a Pr_{Tr} .

■ Comparando el tipo 2 de enunciado contrafáctico con el tipo 1, resulta ahora que se considera el valor de K/T en vez del par (K,T) . Dado que puede ocurrir $(K_1, T_1) \neq (K_2, T_2)$

aunque se cumpla $\frac{K_1}{T_1} = \frac{K_2}{T_2}$, resulta que a un mismo enunciado contrafáctico tipo 2 le puede corresponder infinidad de enunciados contrafácticos tipo 1.

El siguiente paso es establecer un enunciado más adecuado para obtener Σ a partir de un espectro EC , y con ello acabar de caracterizar las transformaciones clausianas de manera que puede saberse de cada una a qué clase de equivalencia pertenece. Para ello se realiza una nueva consideración aparte de las que han conllevado a establecer el enunciado contrafáctico tipo 2. Esta nueva consideración consiste en lo siguiente:

Los valores de Σ para los espectros EC finitos se pueden calcular considerando la proposición 2 de la sección 7.1.1., la cual a su vez conlleva la consideración implícita de cantidades del tipo $\frac{Q}{T}$. Esto implica la necesidad de que los enunciados condicionales

contrafácticos hagan referencia a cantidades del tipo $\frac{Q}{T}$.

Para introducir los enunciados contrafácticos tipo 3 es necesario introducir una serie de consideraciones previas.

Un punto a considerar es que para caracterizar cualquier cambio necesariamente se ha de pensar que el mismo sólo puede ocurrir como efecto de la variación del valor de un único parámetro p (sin considerar algún otro más), que formalmente juegue el mismo papel que la coordenada temporal t . Por ejemplo, a la hora de considerar procesos no isotermos en los que el valor de T cambia continuamente, Clausius consideró en el fondo un parámetro p de estado no especificado, pero que necesariamente ha de estar relacionado de alguna manera con el tiempo¹¹⁸; como se verá, en el contexto de los propósitos clausianos no es necesario explicitarlo, aunque sí sea desde el punto de vista lógico-conceptual constatar al menos que existe. Por definición, $K \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta p}$, siendo p un parámetro

no explicitado. Dado que a través del enunciado condicional contrafáctico tipo 2 se hace referencia a una transformación K -uniforme, se ha de considerar lo siguiente:

1. Por definición de K , substituyendo se obtiene $\frac{K}{T} = \frac{\left(\frac{\Delta Q}{\Delta p}\right)}{T}$ (1)

2. Por pura álgebra, $\frac{K}{T} = \frac{\Delta Q}{T \cdot \Delta p}$ (2), dado que, por pura álgebra, se cumple $\frac{\left(\frac{\Delta Q}{\Delta p}\right)}{T} = \frac{\Delta Q}{T \cdot \Delta p}$.

3. Considerando que en la suposición contrafáctica introducida resulta que la transformación K -uniforme está asociada a un proceso isotérmico, se ha de cumplir la

igualdad $\frac{K}{T} = \frac{\Delta\left(\frac{Q}{T}\right)}{\Delta p}$ (3), pues al ser $T = \text{cte}$ se cumple $\frac{\Delta Q}{T} = \Delta\left(\frac{Q}{T}\right)$.

A continuación véase el enunciado condicional contrafáctico 3:

■ **Enunciado condicional contrafáctico tipo 3:** *Es igual a un determinado valor v el*

valor la función $\frac{\Delta\left(\frac{Q}{T}\right)}{\Delta p} \forall$ transformación K -uniforme que habría podido transcurrir si al subproceso de aproximación a un estado e le hubiese correspondido una transformación K -uniforme y el alejamiento de e hubiese sido el del proceso P_{rr} acaecido de facto.

■ Este 3^{er} tipo de enunciado condicional contrafáctico ha sido obtenido del 2^o

considerando $\frac{\Delta\left(\frac{Q}{T}\right)}{\Delta p}$ en vez de K/T .

7.1.2.2. Aplicación de la interpretación dada del Teorema Fundamental del Cálculo para determinar si son o no equivalentes 2 transformaciones Tr_M asociadas a procesos P_{RC} no isotérmicos y no adiabático-Clausius

Según la aplicación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo*, se puede averiguar si dos espectros EC infinitos son equivalentes averiguando si hay equivalencia

¹¹⁸En la reconstrucción de Truesdell y Baratha de la termodinámica clásica de fluidos se introduce el tiempo de manera explícita. En dicha reconstrucción el papel lógico del tiempo es afín al de parámetro p introducido en esta memoria. Julián Garrido Garrido también introdujo el tiempo en su reconstrucción de la termodinámica clásica, al vislumbrar que desde un punto de vista lógico en dicha termodinámica está implícitamente presente el tiempo. Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

entre sendas sucesiones $\{\Sigma_1^i\}$ y $\{\Sigma_2^i\}$ de los dos espectros EC_1 y EC_2 dados. Pero averiguar si hay equivalencia entre ambas sucesiones requiere exponer cómo determinar la forma de las sucesiones $\{\Sigma_j^i\}$ en relación a los espectros infinitos EC de condicionales contrafácticos tipo 3. Teniendo en cuenta la proposición 2 de la sección 7.1.1., junto con las igualdades asociadas a los enunciados condicionales contrafácticos tipo 3, se obtiene, habiendo considerado la definición de los términos Σ_j^i de una sucesión $\{\Sigma_j^i\}$,

$$\Sigma_j^i = \Sigma(EC_j^i) = F_{n_{ij}} \left(\bigoplus_{s=1}^{s=n_{ij}} Tr_M RI_{sj}^i \right) \equiv \sum_{s=1}^{s=n_{ij}} F(Tr_M RI_{sj}^i) = \sum_{s=1}^{s=n_{ij}} \frac{\Delta \left(\frac{Q_s^{ij}}{T_s^{ij}} \right)}{\Delta p_s^{ij}} \Delta p_s^{ij}$$

Recapitulando, de una serie $\{Tr_{M_1}^i\}$, asociada a una caracterización de una transformación Tr de $(D_r - D_r^i)$, se deriva una serie $\{EC_1^i\}$, y de ésta se deriva una serie $\{\Sigma_1^i\}$, y cada uno de los términos de esta serie es tal que se cumple

$$\Sigma_1^i = \sum_{s=1}^{s=n_{i1}} \frac{\Delta \left(\frac{Q_s^{i1}}{T_s^{i1}} \right)}{\Delta p_s^{i1}} \Delta p_s^{i1} .$$

Dada la anterior igualdad, la serie $\{\Sigma_1^i\}$ resulta ser de Cauchy en principio (al menos en los casos más comunes, como el del gas ideal). Por tanto, resulta que la serie $\{\Sigma_1^i\}$, fundamental en la construcción entrópica de Clausius, determina, junto con otras series equivalentes a ella, un número real Σ_I ; sin embargo, desde un punto de vista empírico este número no es obtenible mediante una serie de tests empíricos preestablecidos que estén directamente asociados a una medida -al contrario de lo que pasa con el caso de la determinación de una distancia a partir de una serie de comparaciones con unidades patrón de distancia (conjunto de series de comparaciones)-. A pesar de que en ciertas obras¹¹⁹ se hable de la medida de la entropía S , se ha de advertir que en tales obras en realidad no se hace referencia a medidas directas, sino indirectas.

Ahora bien, este número real Σ_I corresponde, desde el punto de vista matemático, a una

integral definida de Riemann: $\int_{e_i(p)}^{e_f(p)} \frac{d \left[\left(\frac{Q}{T} \right) (p) \right]}{dp} dp$; como la caracterización del cambio en las transformaciones Tr de $(D_r - D_r^i)$ se realiza con un conjunto de transformaciones K -

uniformes, se cumple $\int_{e_i}^{e_f} \frac{d \left[\left(\frac{Q}{T} \right) (p) \right]}{dp} dp = \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T} \right) \frac{d(Q)}{dp} dp$ ¹²⁰. Esto es, conocida una función

¹¹⁹ Ver, por ejemplo, Atkins, P. W., *La segunda ley* (en páginas 35, 36, 37 y 38 de la versión española). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

¹²⁰ Para justificar esta igualdad se ha tener en cuenta que $\frac{Q}{T}$ se introduce como una función de p $f(p) = \frac{Q}{T}(p)$ pero no como una división $\frac{Q(p)}{T(p)}$ de funciones de p . Dada la naturaleza de la función $\frac{Q}{T}(p)$, $\frac{Q}{T}(p) = \frac{1}{T} \cdot Q(p)$.

que determina el espectro EC_I asociado a una transformación Tr_I de $(D_r - D'_r)$ (esta función es $(\frac{1}{T})\frac{d(Q)}{dp}$)[e], siendo e la variable independiente correspondiente a los estados termodinámicos de uno cualquiera de los procesos asociados a la transformación Tr_I), resulta que $\lim_{i \rightarrow \infty} \{\Sigma_i^i\} = \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T}\right) \frac{d(Q)}{dp} dp$, donde e_i y e_f son dos posibles estados

cualesquiera que pueden ser conectados desarrollando la transformación Tr_I . Dado lo expuesto, un punto importante a inferir es que la transformación Tr_I no ha de estar necesariamente asociada a un proceso que empiece en el estado e_i y acabe en el estado e_f . Esto es, no se ha de olvidar la posibilidad *a priori* de que existan procesos asociados a la transformación Tr_I dada que no empiecen en el estado e_i o no acaben en el estado e_f .

Paralelamente, este número real Σ_I corresponde a lo que Clausius denomina precisamente $\int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ}{T}$ si se trata del caso de una transformación Tr_I cualquiera de $(D_r - D'_r)$; sin embargo, en este análisis se vislumbra, al menos en el contexto del análisis estándar, que el término " $\frac{dQ}{T}$ " carece de significado conceptual en un sentido riguroso. Esto está acorde con lo que afirma Truesdell al respecto de la terminología de Clausius concerniente al cálculo diferencial. Ahora bien, el término " $\int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ}{T}$ " sí tiene significado concreto.

Dada la interpretación del Teorema Fundamental del Cálculo y que se cumple la igualdad $\lim_{i \rightarrow \infty} \{\Sigma_i^i\} = \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T}\right) \frac{d(Q)}{dp} dp$, se deduce la siguiente proposición (*proposición 3*):

-Proposición 3

Sea Pr_1 un proceso cualquiera asociado a una transformación clausiana TrM_1 tal que $TrM_1 \in (D_r - D'_r)$; sea un proceso cualquiera Pr_2 asociado a la transformación $TrM_2 \in (D_r - D'_r)$. Sea (e_{i1}, e_{f1}) el par de estados correspondiente al estado inicial de Pr_1 y el final de Pr_1 ; sea (e_{i2}, e_{f2}) el par de estados correspondiente al estado inicial de Pr_2 y el final de Pr_2 , siendo posible que se cumpla $(e_{i1}, e_{f2}) = (e_{i2}, e_{f2})$.

$$TrM_1 \text{ R-equivalente } TrM_2 \Leftrightarrow \int_{e_{i1}}^{e_{f1}} \left(\frac{1}{T(p)}\right) \frac{d(Q)}{dp} dp = \int_{e_{i2}}^{e_{f2}} \left(\frac{1}{T(p)}\right) \frac{d(Q)}{dp} dp$$

Corolario de la proposición 3:

Si se opta por la notación clásica termodinámica para el cálculo diferencial, se cumple

$$TrM_1 \text{ R-equivalente } TrM_2 \Leftrightarrow \int_{e_{i1}}^{e_{f1}} \frac{dQ}{T} = \int_{e_{i2}}^{e_{f2}} \frac{dQ}{T}$$

7.1.2.3. Determinación Σ en un proceso \mathcal{P}_{RC} no isotérmico y no adiabático

De lo expuesto hasta ahora se vislumbra que a cada transformación Tr de las consideradas ahora le corresponde un espectro EC al que, a su vez, le corresponde un conjunto de conjuntos infinitos de subseries finitas de enunciados condicionales contrafácticos tipo 3, estando cada enunciado referido a un estado termodinámico e de un proceso Pr_{Tr} . Visto lo visto, resulta que a cada uno de tales espectros EC le corresponde

un número real $\Sigma(EC)$ –siendo Σ el número tal que si a dos transformaciones de $(D_r - D_r')$ se les puede asociar el mismo valor Σ , ambas transformaciones son equivalentes (y viceversa)-. Dado que cada uno de los enunciados de EC hace referencia a un cociente en el que están implicados Q y T en relación a un parámetro cualquiera p de estado, la determinación de Σ requiere determinar cómo evolucionan Q y T en función de cómo evoluciona el parámetro p (en la serie EC), algo esperable dado que una transformación clausiana asociada a un proceso está determinada precisamente por cómo evoluciona $(Q(e), W(e))$ en el proceso, y que precisamente $T(e)$ está determinado en principio por cómo evolucionan $Q(e)$ y $W(e)$.

Así, sea como sea, la determinación de Σ requiere considerar dos funciones que a su vez son funciones de un mismo parámetro p , y dada la *proposición 3*, la determinación de Σ

requiere el cálculo de una integral definida de una función del tipo $\int_{p_i}^{p_f} \psi(p) \cdot \phi'(p) dp$.

Por otra parte, para la determinación final de Σ es necesario expresar Q en función de parámetros de estado e del sistema, dada la *proposición 3*. Para conseguir este requisito es necesario aplicar un conjunto de leyes cuya naturaleza depende del contexto físico termodinámico a considerar. Al respecto, Clausius aplicó de entrada la forma diferencial de PQW : $dQ = dE - dW$ (en la versión clausiana, con su particular convenio de signos, se enunciaba con la expresión “ $dQ = dE + dW$ ”, sin distinguir entre diferenciales del análisis estándar y diferenciales inexactos, que normalmente se indican con una raya que atraviesa la parte superior de la letra “ d ”). Esta ley es general y válida para cualquier sistema termodinámico, y su consideración nos permite expresar Q en función de funciones en principio cognoscibles explícitamente como funciones expresables con los parámetros de estado de la substancia considerada durante el proceso. En principio, tanto E como W pueden expresarse en función de parámetros de estado.

Se ha de advertir que, en realidad, al introducir la igualdad $dQ = dE + dW$ Clausius quiso afirmar implícitamente que siempre existe algún parámetro de estado p tal que $\frac{dQ}{dp} = \frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp}$; de hecho, en el contexto del análisis estándar no es posible dar significado concreto alguno a la expresión “ $dQ = dE + dW$ ”.

Pero no es suficiente con la consideración de la igualdad $\frac{dQ}{dp} = \frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp}$ para acabar de determinar la relación entre dQ y los parámetros de estado. En efecto, es necesario tener en cuenta en el contexto específico del tipo de sistema cuya evolución termodinámica se ha de analizar. Por ejemplo, en el caso de los fluidos homogéneo, implícitamente aplicó Clausius la igualdad empírica $dQ/dt = A_V(V, T)\dot{V} + K_V(V, T)\dot{T}$ ¹²¹, siendo t tiempo, A_V y K_V dos funciones integrables de V y T , mientras que \dot{V} y \dot{T} son sendas derivadas temporales de V y T .

Tanto en el caso de aplicar $dQ/dt = A_V(V, T)\dot{V} + K_V(V, T)\dot{T}$ como en el de aplicar $\frac{dQ}{dp} = \frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp}$ puede obviarse, a la hora de determinar Σ , el parámetro p (que en la 1ª

¹²¹ La igualdad empírica $dQ/dt = A_V(V, T)\dot{V} + K_V(V, T)\dot{T}$ fue identificada por Truesdell y Baratha como axioma en su reconstrucción de la termodinámica clásica de fluidos desde Carnot a Clausius (ver detalles bibliográficos en bibliografía). En la época de Clausius A_V y K_V se denominaban respectivamente *calor latente respecto al volumen* y *calor específico a volumen constante*.

igualdad corresponde a la coordenada temporal t). Esto queda vislumbrado al aplicar cierto teorema¹²² del Cálculo diferencial. Este teorema relaciona la integración de una suma de funciones de varias variables (que en la aplicación del teorema al contexto presente corresponde a una suma de funciones de parámetros de estado) con la integración de una suma de funciones compuestas de una sola variable independiente de entrada (que en la aplicación del teorema al contexto presente corresponde al susodicho parámetro p).

Si se trata de un gas ideal (un caso especial de fluido homogéneo), se puede decir que se cumple la siguiente igualdad deducida de $dQ/dt = A_V(V,T)\dot{V} + K_V(V,T)\dot{T}$:

$$\frac{dQ_{rev}}{dp} = n \cdot C_V \frac{dT}{dp} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{dp},$$

la cual también puede deducirse de $\frac{dQ_{rev}}{dp} = \frac{dE}{dp} + P \cdot \frac{dV}{dp}$, que a su vez puede deducirse de

$$\frac{dQ}{dp} = \frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp}. \text{ Si se substituye } \frac{dQ_{rev}}{dp} \text{ por } n \cdot C_V \frac{dT}{dp} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{dp} \text{ para determinar } \Sigma,$$

$$\Sigma = \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T} \right) \frac{d(Q)}{dp} dp = \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T} \right) \left(n \cdot C_V \frac{dT}{dp} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{dp} \right) dp = \int_{e_i}^{e_f} \left(n \cdot C_V \frac{dT}{T dp} + \frac{nR}{V} \frac{dV}{dp} \right) dp$$

Una vez conocida la relación de Q con los parámetros de estado en el caso de un gas ideal, por el mencionado teorema del Cálculo diferencial queda entonces, considerando

$$\text{que } h[T(p), V(p)] = n \cdot C_V \cdot \frac{1}{T(p)} \text{ y } g[T(p), V(p)] = n \cdot C_V \cdot \frac{T(p)}{V(p)}.$$

$$\Sigma = \int_{e_i}^{e_f} \left(n \cdot C_V \frac{dT}{T dp} + \frac{nR}{V} \frac{dV}{dp} \right) dp = \int_{p_i}^{p_f} \{ h[T(p), V(p)] T'(p) + g[T(p), V(p)] V'(p) \} dp =$$

$$= \int_{([C_V]_i, [\frac{T}{V}]_i)}^{([C_V]_f, [\frac{T}{V}]_f)} n \cdot C_V dT + \frac{nRT}{V} dV. \text{ De esta manera puede obviarse } p \text{ a la hora calcular } \Sigma \text{ una.}$$

Así, se cumple lo siguiente:

$$\Sigma = \int_{e_i}^{e_f} \left(n \cdot C_V \frac{dT}{T dp} + \frac{nR}{V} \frac{dV}{dp} \right) dp = \int_{([C_V]_i, [\frac{T}{V}]_i)}^{([C_V]_f, [\frac{T}{V}]_f)} n \cdot C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

En general, siempre se puede afirmar que se cumple la siguiente igualdad:

$$\frac{dQ}{dp} = \frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp}.$$

Por el mencionado teorema del Cálculo diferencial queda entonces

¹²²Enunciado del teorema relativo a integrales curvilíneas

Sean las funciones derivables $\varphi(p), \psi(p)$, y las funciones integrables $X(\varphi, \psi)$ y $Y(\varphi, \psi)$, se cumple la siguiente igualdad entre integrales curvilíneas:

$$\int_{(\varphi_i, \psi_i)}^{(\varphi_f, \psi_f)} X(\varphi, \psi) d\varphi + Y(\varphi, \psi) d\psi = \int_{p_i}^{p_f} \{ X[\varphi(p), \psi(p)] \varphi'(p) + Y[\varphi(p), \psi(p)] \psi'(p) \} dp$$

Ver indicaciones sobre la justificación de este teorema en la parte de los apéndices.

$$\Sigma = \int_{e_i}^{e_f} \frac{1}{T} \left(\frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp} \right) dp = \int_{p_i}^{p_f} \{h[T(p), E(p)]E'(p) + g[T(p), W(p)]W'(p)\} dp =$$

$$= \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} dW \right), \quad h[T(p), E(p)] = \frac{1}{T(p)} \quad \text{y} \quad g[T(p), W(p)] = \frac{1}{T(p)}. \quad \text{De esta manera}$$

puede obviarse p a la hora calcular Σ una vez conocida la relación de E y W con los parámetros de estado en el caso que se presente. Así, en general se cumple lo siguiente:

$$\Sigma = \int_{e_i}^{e_f} \frac{1}{T} \left(\frac{dE}{dp} + \frac{dW}{dp} \right) dp = \int_{e_i}^{e_f} \left(\frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} dW \right)$$

En definitiva, desde el punto de vista teórico, Clausius no indicó explícitamente dicho parámetro p , ya que, considerando el enunciado teorema para las integrales curvilíneas (ver nota 58 a pie de página) de funciones continuas, se colige que no es necesario explicitarlo para sus fines. Aunque desde un punto de vista lógico-conceptual sí que es fundamental constatar que existe. En los casos típicos estudiados en Termodinámica se puede afirmar que dicho parámetro p existe, pero en principio hay que basarse en un postulado empírico para establecer que existe en todos los casos.

Recapitulación: Para conseguir determinar el número real Σ , se ha recurrido aquí a

1. la interpretación lógico-conceptual del 1^{er} teorema fundamental del cálculo, y a
2. un teorema subsidiario de la teoría del Cálculo diferencia e integral.

Con la propia determinación de Σ se establece un método de asignar números a las clases de equivalencia de transformaciones clausiana asociadas a procesos reversible-Clausius, y esta asignación se ha realizado de manera que hay también un orden entre dichas clase de equivalencia (el orden derivado del propio orden de los números asignados a dichas clases de equivalencia). Esto es, se ha constituido una función S por la que se establece una igualdad estructural o isomorfía entre el dominio de las clases de equivalencia de las transformaciones clausianas asociadas a los procesos reversible-Clausius y el dominio de los números reales. El sentido de establecer semejante isomorfía consiste principalmente en que podemos emplear nuestro conocimiento preciso sobre los números para obtener ciertos conocimientos sobre el dominio empírico de las clases de equivalencia de transformaciones clausianas asociadas a procesos reversible-Clausius.

La función Σ constituida precisamente está directamente asociada a la magnitud de entropía S clausiana, reconstruida especialmente en el dominio de los procesos reversible-Clausius.

7.2. Introducción de una función de entropía S de estado

La función Σ permite satisfacer el propósito de comprobar si dos transformaciones son o no equivalentes dadas las funciones $Q(e)$ y $T(e)$ asociadas a las dos transformaciones. De la función Σ se deriva la magnitud de estado de entropía S introducida por Clausius en relación a dichas transformaciones. Para pasar de Σ a S se aplica el 2^o teorema fundamental del cálculo¹²³.

¹²³Dada una función $f(x)$ continua en el intervalo $[a, b]$ y sea $F(x)$ cualquier función primitiva de f , es decir $F'(x) = f(x)$. Entonces

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a)$$

En las secciones anteriores se ha concluido que Σ se puede expresar como integral definida de una función que es combinación de funciones de estado. Por el 2° teorema fundamental del cálculo, esto implica que se puede expresar $\Sigma(Pr)$ en base a una igualdad del tipo $\Delta(Pr) = S(e_f) - S(e_i)$, donde S es una función determinada por los estados termodinámicos e y Pr un proceso termodinámico que empieza en un estado termodinámico e_i y acaba en un estado termodinámico e_f . S es precisamente la función de la magnitud de entropía de Clausius, y por la propia construcción que lleva a la función de entropía S se infiere que $S(e)$ es una función de estado. **Además, de esta manera resulta que 2 transformaciones W - Q son equivalentes si y sólo si sendos incrementos de S asociados son iguales.**

Dado lo anterior, se colige que la idea vertebradora del concepto entrópico clausiano es una idea homóloga a la vertebradora del concepto de energía termodinámica. **Esto es, la idea vertebradora del concepto de entropía es establecer una magnitud de estado termodinámico $S(e)$ tal que 2 transformaciones clausianas cualesquiera Tr_{M1} y Tr_{M2} son equivalente sí y solo si a ambas les corresponde el mismo valor de ΔS .** Esto es, la magnitud entrópica es una función S de estado tal que 2 sucesiones $\{(Q(e), W(e))\}$ y $\{(Q(e'), W(e'))\}$ (tales que para todo par (e_x, e_y) de estados diferentes del proceso asociado se cumple $Q(e_x) \neq Q(e_y)$ y $W(e_x) \neq W(e_y)$) son equivalentes si y sólo si a ambas les corresponde el mismo valor de ΔS .

8

FORMULACIÓN ENTRÓPICA DE LA 2ª LEY DE LA TERMODINÁMICA

Como ya se ha sugerido, el contenido esencial de la 2ª Ley de la Termodinámica puede concebirse compilando un conjunto de enunciados relativamente empíricos, buena parte de los cuales fueron históricamente previos al propio enunciado entrópico de la 2ª Ley de la Termodinámica. A destacar que a dicho conjunto pertenecen el *Enunciado de Kelvin* (como enunciado equivalente al de Kelvin está también el de Clausius), el denominado *Teorema de Carnot*; el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie*, etc., aunque este último indicado es históricamente posterior al enunciado entrópico de la 2ª Ley de la Termodinámica.

Por otra parte, es casi normativo que las obras de Termodinámica expongan la formulación entrópica estándar de la 2ª Ley de la Termodinámica, es decir, que $\Delta S \geq 0$ en un proceso adiabático de Clausius. Ahora bien, es importante recalcar que en el conjunto de premisas del que se infiere el enunciado entrópico de la 2ª Ley está también la 1ª Ley de la Termodinámica (o, si se prefiere, *Principio de Conservación de la Energía Termodinámica*). Así, *grosso modo* resulta que el enunciado entrópico de la 2ª Ley resulta de combinar la 1ª Ley de la Termodinámica con la 2ª Ley de la Termodinámica. Lo cual implica que no puede inferirse que la entropía S no decrece en procesos adiabáticos de Clausius si no se considera también PQW (dado lo expuesto en el capítulo 3 de la 1ª parte, PQW está implícito en la 1ª Ley de la Termodinámica).

PQW es aplicable en todo tipo de dominios de estados termodinámicos; sin embargo, está restringido el dominio de la magnitud de entropía S (al menos en lo que respecta a la termodinámica de Clausius), y es que en principio el dominio de la magnitud clausiana de S está restringido a los estados que puedan formar parte de procesos reversible-Clausius. Este hecho supone un problema serio desde el punto de vista teórico en lo que respecta al enunciado entrópico clausiano de la 2ª Ley, por lo que es uno de los motivos de la aspiración teórica de construir un concepto entrópico S que abarque también al ámbito de los procesos en los que sólo estén implicados estados que no puedan formar parte de procesos reversible-Clausius. Por ello es imprescindible no perder de vista otros enunciados asociados a la 2ª Ley, como los indicados en el 1º párrafo de este capítulo - *Enunciado de Clausius, Enunciado de Kelvin* (y es que el dominio de estos enunciados no está restringido a estados que puedan formar parte de procesos reversible-Clausius)-.

Dadas las consideraciones expuestas en la sección 1.2.2. de la parte 1 (sobre el concepto de reversibilidad en la termodinámica de Clausius), aquellas expansiones irreversible-Clausius de gas ideal sin trabajo y sin transferencia calorífica sistema-entorno no pueden formar parte de las consideraciones relativas a la formulación entrópica de la 2ª Ley de la Termodinámica, pues sin disipación de energía cinética del sistema o el entorno (en expansión irreversible-Clausius) no es posible expansión irreversible-Clausius comprendida entre estados reversible-Clausius. Como ya se vislumbró en la sección 1.2.2. (de la parte 1), una mera expansión de gas en el vacío es proceso irreversible-Clausius que no está originado por procesos de transferencia calorífica o de trabajo, pero también se vislumbró en el mismo apartado que el sistema (el gas) puede acabar en estado de equilibrio (un tipo de estado que puede pertenecer a un proceso \mathbb{P}_{RC}) si ‘transmite’ energía a su entorno a través de las paredes delimitantes (ya sea por trabajo ‘transmitido’ al entorno o calentamiento ‘transmitido’ al entorno).

Otro punto a destacar es que de los enunciados básicos de la termodinámica de Clausius es posible deducir uno entrópico relativamente más general que incluye el enunciado entrópico clausiano estándar de la 2ª Ley de la Termodinámica. Aquí se ha optado por demostrar éste más general, el cual incluye como corolario el entrópico clausiano estándar de la 2ª Ley. Se advierte que los manuales estándar de Termodinámica

acostumbran a presentar dicho enunciado relativamente general de manera nemotécnica, no quedando entonces presentado, desde el punto de vista conceptual, con la precisión que sería deseable. Ahor bien, resulta que de esta presentación conceptualmente descuidada deducen el enunciado entrópico clausiano estándar de la 2ª Ley. Esto es, en el fondo, desde un punto de vista conceptual deducen un enunciado verdadero partiendo de un enunciado nemotécnico. Más adelante se detalla esto.

Previamente se advierte que la demostración tomada aquí para alcanzar los objetivos planteados no es estrictamente la seguida por Clausius, pero se fundamenta en enunciados legaliformes realmente propios de la termodinámica de Clausius.

Desde un punto de vista diacrónico, los razonamientos de Clausius al respecto tienen varias fases. En líneas generales, Clausius empezó al respecto con razonamientos en los que también están implicados de forma clave conceptos microscópicos, pero luego, hacia finales de la década de 1861, enmarcar sus consideraciones al respecto en concepciones exclusivamente macroscópicas fundamentadas en el concepto de transformación calor-trabajo.

De sus conceptos microscópicos al respecto cabe destacar una magnitud que él denominó con la palabra “desagregación” (Z). La desagregación Z ¹²⁴ es una magnitud microscópica afín al grado de incoherencia de los microconstituyentes de un sistema. Clausius argumentó las siguientes conclusiones que implican el concepto de disgregación:

1. Sea L ¹²⁵ el trabajo total (externo + interno considerando los sistemas y subsistemas que desarrollan trabajo) de un proceso. Si un proceso es reversible-Clausius, resulta que $A \cdot dL = T \cdot dZ$, donde T es la temperatura absoluta en el proceso. (A : valor del factor de equivalencia entre la unidad de calor y la de trabajo).
2. Si un proceso es irreversible-Clausius, $A \cdot dL < Z \cdot dT$ (desigualdad establecida según convenio de Clausius para signos de trabajo).

■ Dado 1 y 2, se deduce, para dos procesos que conecten los mismos estados, uno de manera reversible y el otro de manera irreversible, $dL_{irrev} < dL_{rev}$, siendo L_{irrev} trabajo total en proceso irreversible-Clausius y L_{rev} trabajo total en proceso reversible-Clausius.

Por otra parte, resulta que por la propia definición de trabajo interno (ver nota 103 a pie de página) el trabajo interno es función de estado -lo que implica que el trabajo interno es el mismo tanto si el proceso es reversible-Clausius como si es irreversible-Clausius, mientras se conecten los mismos estados (como señaló el propio Clausius)-. Dado que el trabajo interno es función de estado y que se cumple $dL_{irrev} < dL_{rev}$, se deduce que, dados dos estados termodinámicos conectables tanto reversiblemente como irreversiblemente, se cumple $dW_{irrev} < dW_{rev}$. La desigualdad $dW_{irrev} < dW_{rev}$ corresponde al convenio de signos que Clausius aplicó para el trabajo externo, pero el actual convenio de signos para el trabajo externo termodinámico es el contrario del de Clausius, de manera que hoy en día lo que se puede afirmar es que $dW_{rev} < dW_{irrev}$.

¹²⁴En las traducciones al inglés de las obras de Clausius aparece la palabra "disaggregation" para referirse a Z . La traducción al español de "disaggregation" es “desagregación”. En español normativo, desagregación es la acción y efecto de separar, apartar una cosa de la otra; sin embargo, dado el contexto de la teoría microscópica de Clausius, se ha estimado que son más propias para referirse a Z las palabras “desorden” e “incoherencia”. Al final se ha pensado que “incoherencia” es la palabra que se aproxima más a lo que al respecto a Z tenía en mente Clausius.

¹²⁵ L es la suma del trabajo interno (necesario para superar las fuerzas entre las partes del sistema que impiden de entrada llegar al estado final del proceso dado) con el trabajo externo mínimo -del entorno (sobre el sistema) para producir la deformación observada en la frontera-. Para detalles sobre el trabajo interno de Clausius ver, por ejemplo, *La Termodinámica de Galileo a Gibbs*, de José Pardo Tomás. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

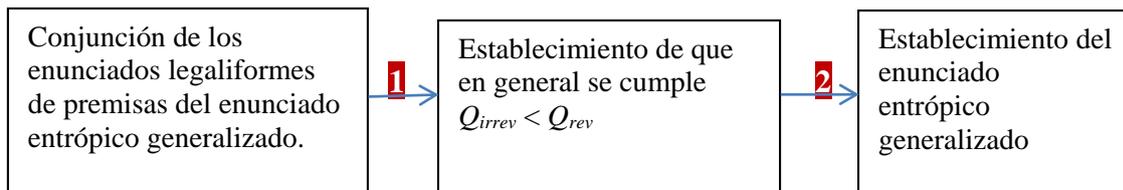
Otra igualdad que dedujo Clausius fue $dQ = d(\text{trabajo interno}) + dW$. De aquí se deduce $d(\text{trabajo interno}) = dQ - dW$. Como el trabajo interno es función de estado, resulta que se deduce $dQ_{\text{irrev}} - dW_{\text{irrev}} = dQ_{\text{rev}} - dW_{\text{rev}}$, con lo que, considerando la desigualdad $dW_{\text{irrev}} < dW_{\text{rev}}$, se deduce $dQ_{\text{irrev}} < dQ_{\text{rev}}$. Esta última desigualdad también es válida utilizando el convenio de signos actual, que para el calor Q es el mismo que el que aplicó Clausius.

La desigualdad $dQ_{\text{irrev}} < dQ_{\text{rev}}$ es la afirmación en la que se basó Clausius para llegar al susodicho enunciado relativamente general con el que se obtiene seguidamente la versión estándar entrópica de la 2ª Ley.

Más adelante se profundiza en la clarificación de los significados de W_{rev} , W_{irrev} , Q_{rev} y Q_{irrev} .

Otro punto a destacar como clave en las consideraciones que siguen es que la demostración construida aquí no está pensada para todo tipo de procesos (como también pasa con los razonamientos de Clausius al respecto). Esto implica que desde un punto de vista teórico es deseable extender los pasos de la demostración que sigue a contextos más amplios que los implicados en la misma -(algo específico de la labor teórica asociada a la denominada termodinámica de procesos irreversibles (o del ‘no equilibrio’)-).

Dado el objetivo nuclear de este proyecto, se ha llegado a la conclusión de que el planteamiento más adecuado para llegar al susodicho enunciado más general (que el enunciado entrópico de la 2ª Ley de la Termodinámica) le corresponder este esquema:



ESQUEMA 6

Q_{irrev} : transferencia calorífica neta en proceso $\rightarrow \mathbb{P}_{\text{RC}}$ entre un estado e_i y otro e_f

Q_{rev} : transferencia calorífica neta en proceso \mathbb{P}_{RC} entre los estados e_i y e_f .

8.1. Enunciados legaliformes de las premisas de deducción del enunciado entrópico generalizado

Esencialmente, los enunciados legaliformes considerados como premisas para concluir la forma entrópica de la 2ª ley son las siguientes:

1. **Enunciado de Clausius**¹²⁶: Sea un proceso Pr desarrollado por un sistema termodinámico Si cualquiera. Sea que Pr conlleva tanto transferencias caloríficas positivas sistema-entorno como transferencias caloríficas negativas sistema-entorno (esto sería el caso, por ejemplo, de un cuerpo que transfiere calor entre fuentes caloríficas a diferente temperatura).

Si el trabajo externo en el desarrollo de Pr es tal que $W_{\text{ext}} = 0$, P es $\neg \mathbb{P}_{\text{RC}}$.

2. $\Delta E(e) = Q + W$.

¹²⁶Se trata de una versión del *Enunciado de Clausius* que no conlleva los términos “fuente caliente” y “fuente fría” pues el empleo de éstos induce a presuponer implícitamente que se considera un cuerpo de temperatura empírica mayor que la de otro. En realidad, se emplea el término “fuente caliente” para referirse a un cuerpo que cede calor en un ciclo termodinámico dado, y se emplea el término “frío” para referirse a un cuerpo que absorbe calor en el mismo ciclo. Ahora bien, *a posterior* es posible demostrar, para el caso de fuentes térmicas con temperatura uniforme, que la caliente está a mayor temperatura empírica que la otra, basándose en el *Principio 0*, el *enunciado de Clausius* y las leyes empíricas aplicadas para determinar valores de temperatura empírica..

3. Para los gases ideales, es una constante de valor mayor que 1 el coeficiente definido con la identidad $\gamma \equiv C_p/C_v$, siendo C_p lo que actualmente se denomina *calor específico a presión constante*, y siendo C_v lo que actualmente se denomina *calor específico a volumen constante*. Experimentalmente puede observarse que γ es un valor mayor que 1; este resultado puede demostrarse a partir de los postulados de la teoría cinética de gases ideales.
4. El ‘trabajo externo’ desarrollado por un fluido homogéneo sobre un sistema es igual a $-\int p_{ext} \cdot dV$, siendo p_{ext} la presión externa aplicada por el fluido. Este enunciado está basado en la fórmula newtoniana de trabajo: $W_{ext} = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$. Se señala que esta fórmula de trabajo no es válida en el contexto relativista.
5. **Ecuación de los gases ideales:** para una cantidad de gas ideal $p \cdot V = R \cdot T$, donde R es una constante que no es la de Rydberg (o constante universal de los gases ideales), aunque sí es una inherentemente relacionada con la de Rydberg.
6. Para un gas ideal cualquiera se cumple $J \cdot \Delta v = p^{127}$, donde J es el factor de cambio de unidades de calor-trabajo y Δv es lo que en el siglo XIX se denominaba calor latente (Δv no es lo que actualmente se denomina calor latente). $\Delta v \equiv \frac{\partial Q}{\partial V}$.

De dicha ley se deduce que en un proceso isotérmico que afecte a un gas ideal se cumple $W = -Q$. Dado que para todo proceso \mathbb{P}_{RC} a $E = \text{cte}$ se cumple $W = -Q$, se infiere que todo proceso isotérmico que afecta a un gas ideal es un proceso \mathbb{P}_{RC} tal que $E = \text{cte}$.

7. En el caso de un fluido cualquiera, un gradiente de presión conlleva a continuación un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ (para más detalles, ver sección 1.2.2. de la 1ª parte).
8. En el caso de un gas, para eliminar adiabáticamente un gradiente de presión se ha de producir una agitación irregular del recipiente del gas.
9. **Leyes de la mecánica de Newton.**
10. Para todo fluido homogéneo se cumple $dQ = \Delta v(V,t)dV + K_v(V,t)dt^{128}$ y $K_v > 0$, donde K_v es el calor específico a volumen constante, y t temperatura empírica.
11. Principio de Conservación de la Masa.
12. La presión interna de un fluido siempre puede determinarse sólo con los valores de los parámetros internos del fluido. Esto no implica que la presión externa no influya en la presión interna, y es que la presión externa, dada las leyes de la mecánica, afecta a la configuración espacial futura del gas.
13. Sea un proceso Pr descompuesto en dos: Pr_1 y Pr_2 : $W_{Pr} = W_{Pr1} + W_{Pr2}$.
14. Son continuas las funciones W y Q de trabajo transferido y calor transferido.

■ Del *Enunciado de Clausius* (es decir, el enunciado legaliforme 1) resulta de interés fundamental considerar el siguiente corolario:

Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie en el contexto de las máquinas térmicas que funcionan con 2 fuentes térmicas:

Sea un ciclo termodinámico basado en la evolución de una substancia de trabajo que alternata contactos térmicos con un cuerpo A y un cuerpo B .

No es posible la existencia de máquinas térmicas que funcionen reproduciendo un ciclo tal que $Q_B < 0$, $W = -Q_B$ y $Q_A = 0$ (es decir, en un ciclo desarrollado entre dos fuentes de calor no es posible convertir en trabajo neto todo el calor extraído de una).

¹²⁷Esta igualdad está en la reconstrucción axiomática de Truesdell y Baratha de la termodinámica clausiana (*Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*). Detalles bibliográficos en bibliografía.

¹²⁸Esta igualdad ha sido tomada de la reconstrucción axiomática de Truesdell y Baratha de la termodinámica de Clausius (ver *Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

Partiendo del *Enunciado de Clausius* se puede demostrar este principio. En efecto, de dicho enunciado puede deducirse de entrada que no es posible transferir calor de una fuente fría a otra más caliente sin que el resto del Universo varíe. Dado esto, se concluye que si no es posible transferir calor de una fuente fría a una caliente sin más cambios, entonces no es posible un ciclo en el que todo el calor extraído de una fuente se puede convertir en trabajo¹²⁹.

Se denominan móviles de Planck las máquinas térmicas que desarrollan ciclos tales que $Q_B < 0$, $W = -Q_B$ y $Q_A = 0$. Este tipo de móvil, que en principio es un móvil perpetuo en el sentido de permite obtener trabajo indefinidamente a causa de la existencia de fuentes de calor relativamente frías prácticamente inagotables (como son los océanos y mares del planeta Tierra), también es denominado *móvil perpetuo de 2ª especie*.

Otro elemento a tener en cuenta es que de las *leyes de Newton* puede deducirse que todos los procesos de trabajo son siempre invertibles mientras no haya conversiones trabajo-calor.

8.2. Deducción del enunciado entrópico generalizado de la 2ª Ley de la Termodinámica

La demostración desarrollada para el enunciado entrópico generalizado de la 2ª Ley de la Termodinámica tiene 3 partes.

La 1ª consiste en demostrar una proposición (**proposición α**) sobre transferencias caloríficas en procesos \mathbb{P}_{RC} y en procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$.

En la 2ª parte de la demostración en curso se argumenta la **proposición α'** ¹³⁰, que es una extensión de la proposición α para los casos en que hay variación continua de la temperatura. En la 3ª parte de la demostración se llega al enunciado clausiano generalizado de la 2ª Ley de la Termodinámica, del cual se deduce el enunciado entrópico estándar de la 2ª Ley de la Termodinámica ($\Delta S \geq 0$ en procesos adiabáticos).

La introducción de la *proposición α* requiere introducir los conceptos de fuente calorífica, fuente calorífica caliente y fuente calorífica fría.

Una fuente calorífica es un cuerpo cuya capacidad calorífica es arbitrariamente grande, hasta el punto de que puede introducirse la hipótesis de que intercambia calor sin que su temperatura T varíe. Una fuente calorífica caliente ‘cede’ calor al sistema dado durante el proceso termodinámico que se considere, y una fuente calorífica fría ‘absorbe’ calor del sistema dado durante el proceso termodinámico que se considere. Una misma fuente calorífica puede ser o caliente o fría según el caso.

Proposición α

Sea un proceso Pr_I que es \mathbb{P}_{RC} . Sea que Pr_I se desarrolla transcurriendo una concatenación de una serie finita $\{i\}$ de contactos térmicos de un sistema S_i en relación a una serie $\{j\}$ de fuentes caloríficas, de manera que $\forall i$ un contacto térmico i se produce, en el transcurso del subproceso comprendido entre dos estados e_i, e'_i de Pr_I , con una

¹²⁹ Al respecto ver las demostraciones basadas en máquinas térmicas cíclicas compuestas que aparecen en varias obras como, por ejemplo, *The 2nd Law: Energy, Chaos, and Form* (de Atkins).

¹³⁰ La proposición α' es necesaria para analizar casos importantes desde un punto de vista tecnológico, como el de las subfases isocoras \mathbb{P}_{RC} del ciclo de Stirling (es decir del ciclo que se obtiene de un ciclo de Carnot substituyendo sus adiabáticas \mathbb{P}_{RC} por isocoras \mathbb{P}_{RC}). Para el caso de los gases ideales, las subfases isocoras \mathbb{P}_{RC} teóricamente son reproducibles empleando un *continuum* de fuentes caloríficas a diferentes temperaturas; sin embargo con un conjunto finito de fuentes caloríficas no es posible reproducir un proceso isocoro que sea \mathbb{P}_{RC} . Para reproducir físicamente un ciclo de Stirling dicho *continuum* de fuentes queda incorporado *de facto* con el denominado *regenerador de Stirling* (o *economizador*).

determinada fuente calorífica j cualquiera de la serie $\{j\}$. Sea un proceso Pr_2 tal $\neg \mathbb{P}_{RC}$, y tal que

- los pares de estados (e_i, e'_i) de Pr_1 están incluidos en Pr_2 .
- o bien entre e_i y e'_i , de Pr_2 , se produce un contacto térmico de Si con la misma fuente calorífica j del contacto i entre los estados e_i y e'_i de Pr_1 o bien no se produce ningún contacto térmico entre los estados e_i y e'_i de Pr_2 .

Entonces se cumple siempre $[Q]_{irrev} < [Q]_{rev}$,

siendo $[Q]_{irrev}$ la cantidad de calor transferido sistema-entorno para el proceso Pr_2 (que es $\neg \mathbb{P}_{RC}$), y $[Q]_{rev}$ la cantidad de calor transferido sistema-entorno para el proceso Pr_1 (que es \mathbb{P}_{RC}).

Proposición α'

Sean dos procesos termodinámicos, uno \mathbb{P}_{RC} y otro $\neg \mathbb{P}_{RC}$, tales que se desarrollan con un mismo conjunto continuo de contactos térmicos Si -fuente calorífica, de manera que

- entre dos contactos cualesquiera con dos fuentes caloríficas siempre hay un tercer contacto intermedio con una fuente calorífica a temperatura T diferente a las dos de las primeras.
- tanto el proceso \mathbb{P}_{RC} como el $\neg \mathbb{P}_{RC}$ empiezan y acaban entre los mismos estados e_i y e_f .

Entonces se cumple siempre $[Q]_{irrev} < [Q]_{rev}$

Observación: la *proposición α'* puede demostrarse considerando la *proposición α* empleando enunciados condicionales contrafácticos, en un proceso demostrativo con similitudes con la demostración del criterio de equivalencia entre transformaciones de $(D_r - D'_r)$ a partir de la *proposición 2* de la sección 7.1.2. de la 1ª parte, la cual efectivamente conlleva empleo de enunciados condicionales contrafácticos.

8.3. Justificación de la *proposición α* (para conjunto finito de contactos térmicos)

Para todo lo que sigue se han introducido los siguientes términos:

e_{Si} : estado inicial del sistema Si considerado.

e_{Sf} : estado final del sistema Si considerado

e_{Ei} : estado inicial del entorno del sistema Si considerado.

e_{Ef} : estado final del entorno del sistema Si considerado.

■ Para demostrar la *proposición α* se recurre a $\Delta E(e) = Q + W$ y a una nueva proposición (que aquí se denomina *proposición β*) considerando un concepto de trabajo más amplio que el implicado en la fórmula $W \equiv - \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} p_{ext} dV$ (fórmula que está restringida al ámbito de los fluidos homogéneos), pero que no sale del contexto newtoniano. El propio Clausius empleó esta concepción de W (ver sección 1.2.3. de la 1ª parte); de todas formas, también se aplica en el proceso demostrativo $W \equiv - \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} p_{ext} dV$ establecida para fluidos homogéneos.

Proposición β :

Sea un conjunto finito de fuentes caloríficas. Sea un proceso \mathbb{P}_{RC} que conlleva concatenación Co de un número natural finito de contactos térmicos de un sistema Si dado con las fuentes caloríficas dadas; sea que el proceso \mathbb{P}_{RC} dado comienza estando Si en un estado e_{Si} y acaba estando Si en un estado e_{Sf} ; sea que el desarrollo del proceso \mathbb{P}_{RC} está segmentado en subprocesos i comprendidos entre un estado e_i y un estado e'_i , de manera que en cada subproceso i se produce un contacto de Si con una fuente calorífica. Sea un

proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ tal que *Si* también empieza en e_{si} y acaba en e_{sf} , y tal que también pasa por todos los estados e_i y e'_i dados; sea que el proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ es tal que entre dos estados e_i y e'_i o bien hay contacto con la misma fuente calorífica con la que *Si* contacta cuando tiene lugar en \mathbb{P}_{RC} el subproceso i o bien no contacta con ninguna fuente calorífica en el subproceso comprendido entre e_i y e'_i .

Entonces se cumple siempre $[W]_{irrev} > [W]_{rev}$,

siendo $[W]_{irrev}$ la cantidad de trabajo transferido entre sistema y entorno para el proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$, y $[W]_{rev}$ la cantidad de trabajo transferido sistema-entorno para el proceso \mathbb{P}_{RC} .

■ Dado $\Delta E = Q + W$, para dos estados termodinámicos prefijados e_{si} y e_{sf} se ha de cumplir, si previamente se cumplen las condiciones implementadas en el enunciado de la *proposición α* , $[W]_{rev} + [Q]_{rev} = [W]_{irrev} + [Q]_{irrev}$

Por tanto, dado PQW , de $[W]_{irrev} > [W]_{rev}$ se deduce entonces $[Q]_{irrev} < [Q]_{rev}$ si se cumplen las condiciones de cumplimiento de la *proposición β* , es decir, se cumple la *proposición α* .

Ahora bien, prefijados los estados e_{si} y e_{sf} , dado que para todo subproceso adiabático-Clausius se cumple $Q = 0$, resulta que la anterior desigualdad también puede considerarse válida para todo par de procesos de las características introducidas en el enunciado de la *proposición α* que además transcurran entre dos estados e'_{si} y e'_{sf} tales que

- e'_{si} es un estado termodinámico que puede ser previo al proceso asociado al 1^{er} contacto térmico.
- e'_{sf} es un estado termodinámico que puede ser posterior al proceso asociado al último contacto térmico.
- el paso de e_{si} a e'_{si} puede producirse adiabáticamente.
- el paso de e_{sf} a e'_{sf} puede producirse adiabáticamente.

8.3.1. ► Justificación de la *proposición β* ◀

En el contexto de la *proposición β* se interpreta que los procesos pueden reproducirse poniendo sucesivamente el sistema *Si* en contacto con diferentes fuentes i de entre un conjunto finito de n fuentes. Después del contacto con una fuente calorífica puede optarse por desconectar térmicamente *Si* de la misma, y a continuación dejar que evolucione adiabáticamente; y una vez terminado este subproceso, puede optarse por poner el sistema en contacto con una nueva fuente calorífica, y así una y otra vez sucesivamente.

La demostración de la *proposición β* tiene 3 partes principales. En la 1^a se demuestra dicha *proposición* para los casos en los que tanto la alternativa \mathbb{P}_{RC} como la $\neg \mathbb{P}_{RC}$ conllevan contactos térmicos con una sola y misma fuente calorífica, transcurriendo los mismos entre dos estados termodinámicos prefijados e_{si} y e_{sf} ; en la 2^a parte se amplía la demostración de la 1^a parte para los casos en que tanto para la alternativa \mathbb{P}_{RC} dada como para la $\neg \mathbb{P}_{RC}$ dada hay contactos térmicos con más de una fuente calorífica, pero con la condición de que se cumpla esta equivalencia: $\forall e'_i, e'_f (e'_i \text{ y } e'_f \in \mathbb{P}_{RC} \text{ y hay contacto térmico con una sola fuente } j \text{ entre } e'_i \text{ y } e'_f) \Rightarrow (e'_i \text{ y } e'_f \in \neg \mathbb{P}_{RC} \text{ y entre ellos o hay contacto térmico con sólo la fuente } j \text{ o no hay ningún contacto térmico con una fuente calorífica)}$; en la 3^a parte se extiende la demostración a los casos en que tanto para la alternativa \mathbb{P}_{RC} como para la $\neg \mathbb{P}_{RC}$ hay contactos térmicos con más de una fuente y, además, no se cumple la implicación anterior. Ahora bien, tanto en la 1^a parte como en la 2^a y en la 3^a se supone que la alternativa \mathbb{P}_{RC} y la $\neg \mathbb{P}_{RC}$ empiezan en el mismo estado e_{si} y acaban en el mismo estado e_{sf} .

8.3.1.1. 1^a parte de la demostración de la *proposición β*

La 1^a parte de la demostración de la *proposición β* tiene a su vez 2 partes. En la 1^a parte de esta sección (parte *a*)) se trata el caso en que a cada contacto térmico con la fuente calorífica de la alternativa \mathbb{P}_{RC} que se produzca entre dos estados e_s y e'_s le corresponde,

para la alternativa $\neg \mathbb{P}_{RC}$, un contacto térmico con la misma fuente calorífica en el desarrollo de $\neg \mathbb{P}_{RC}$ comprendido entre los estados e_s y e'_s ; en la 2ª parte de esta sección se trata el caso en que existen contactos térmicos i que se producen entre estados e_{si} y e'_{si} que no existen entre los mismo estados en lo que respecta a la alternativa $\neg \mathbb{P}_{RC}$.

8.3.1.1.1. Parte a) de la 1ª parte de la demostración de la proposición β

En esta parte de la demostración de la proposición β se trata el caso en que hay correspondencia biunívoca entre los contactos térmicos de la alternativa \mathbb{P}_{RC} y los de la alternativa $\neg \mathbb{P}_{RC}$.

Para esta parte, se recurre a una serie de proposiciones enunciadas a continuación:

Proposición γ :

\forall par de fuentes caloríficas prefijadas existen y son iguales sendos valores de trabajo neto W de todos los ciclos \mathbb{P}_{RC} tales que

- Su substancia de trabajo consiste en cierta cantidad prefijada c de moles de *gas ideal*
- Está conformado por un proceso \mathbb{P}_{RC} de ‘ida’ (cuyo desarrollo conlleva un contacto térmico con una fuente del par), concatenado con un proceso \mathbb{P}_{RC} de ‘vuelta’ cuyo desarrollo conlleva un contacto térmico con la otra fuente del par.
- Q_+ , la transferencia calorífica entre fuente caliente y sistema, tiene el mismo valor para todos los ciclos desarrollados con el mismo par de fuentes caloríficas.

■ Un ciclo de éstos se representaría con un diagrama como el siguiente:

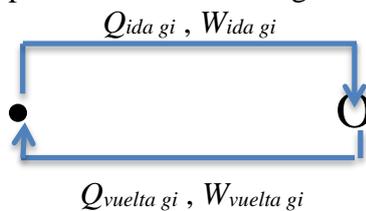


DIAGRAMA 7. Ciclo I

El trabajo neto de cada uno de estos ciclos de gas ideal es igual a $W_{ida\ gi} + W_{vuelta\ gi}$, y se cumple la igualdad $W_{ida\ gi} + W_{vuelta\ gi} = W_+ + W_-$, donde W_+ y W_- son, respectivamente, trabajo neto en el desarrollo del contacto con la fuente caliente, y trabajo neto en el desarrollo del contacto con la fuente fría.

Su trabajo neto puede ser negativo, nulo o positivo. Si es negativo, la reproducción de cada mismo ciclo conlleva la emisión de cierta cantidad de trabajo hacia el entorno (un ejemplo paradigmático de tal tipo de ciclos es el de una máquina de una máquina de Carnot). Los ciclos implicados en la *proposición γ* son de hecho ciclos de Carnot.

La *proposición γ* es objeto de justificación en una sección que sigue.

La siguiente proposición a considerar es la *proposición ω* .

Proposición ω :

Sean dos estados termodinámicos cualesquiera e_{si} y e_{sf} que puedan formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} . Sean dos procesos: uno \mathbb{P}_{RC} y otro $\neg \mathbb{P}_{RC}$, que conectan ambos estados termodinámicos. No es posible que se cumpla $W_{irrev} = W_{rev}$.

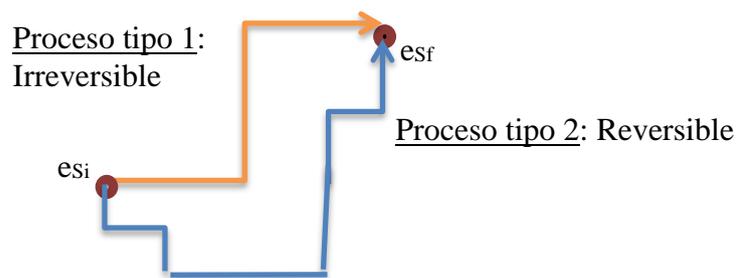


DIAGRAMA 8

Proposición λ:

Sea un ciclo \mathbb{P}_{RC} (\mathbb{P}_{RC1}) cuya substancia de trabajo es un sistema termodinámico cualquiera Si . Sea otro ciclo \mathbb{P}_{RC} (\mathbb{P}_{RC2}) cuya substancia de trabajo es un gas ideal. Sea que ambos ciclos se desarrollan con un mismo par de fuentes térmicas. Sea que $Q_{+1} = Q_{+2}$ (Q_{+1} : calor neto transferido entre substancia de trabajo y fuente caliente del ciclo 1; Q_{+2} : calor neto transferido entre substancia de trabajo y fuente caliente del ciclo 2).

$$W_1 = W_2,$$

Donde W_1 es el trabajo neto correspondiente al ciclo 1 y W_2 es el trabajo neto correspondiente al ciclo 2.

Proposición ε:

Sean dos ciclos reversible-Clausius de gas ideal 1 y 2 cualesquiera tales que $Q_{+1} > Q_{+2}$ y tal que son iguales sendos pares conllevados de fuentes caloríficas, entonces $W_2 < W_1$, siendo W_2 el trabajo neto del ciclo 2 y W_1 el trabajo neto del ciclo 1.

Proposición v:

Sean dos ciclos 1 y 2 para un mismo sistema termodinámico cualquiera Si . Sea que son iguales sendos pares de fuentes caloríficas de ambos. Sea que el ciclo 1 es **reversible-Clausius** y el ciclo 2 es **irreversible-Clausius**. Sea que $Q_{+1} = Q_{+2}$.

$$W_1 \leq W_2,$$

donde W_1 es el trabajo neto del 1 y W_2 es el trabajo neto del 2.

Proposición μ:

Sea que son iguales sendos pares de fuentes caloríficas de dos ciclos 1 y 2. Sea que el 1 es reversible-Clausius y que contiene un proceso de 'ida' que transcurre desde un prefijado estado esi a un prefijado esf . Sea que el 2 es irreversible-Clausius y contiene un proceso irreversible-Clausius de 'ida' transcurriente desde el prefijado estado esi al prefijado esf . Sea que en ambos el proceso de 'vuelta' es el mismo. Sea que $Q_{+1} < Q_{+2}$.

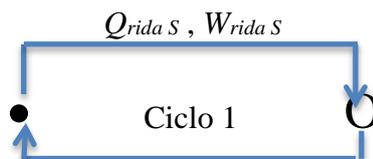
Entonces se cumple siempre $W_1 \leq W_2$ (W_1 : trabajo neto del 1, W_2 : trabajo neto del 2).

■ Estas proposiciones enunciadas son objeto de demostración en secciones subsiguientes.

De las proposiciones anteriores puede inferirse la *proposición β* cuando a cada contacto con la fuente calorífica de \mathbb{P}_{RC} que se produzca entre dos estados es y $e's$ le corresponde, para la alternativa $\neg \mathbb{P}_{RC}$, un contacto con la misma fuente en el desarrollo de $\neg \mathbb{P}_{RC}$ comprendido entre los estados es y $e's$. Para ello se toma como premisas las del anterior conjunto proposicional.

1° se consideran dos ciclos termodinámicos 1 y 2 de un mismo sistema termodinámico Si cualquiera que conectan dos estados termodinámicos prefijados esi y esf . uno de los ciclos es reversible-Clausius y el otro no lo es. Ambos ciclos 1 y 2 se desarrollan con el mismo par de fuentes caloríficas en lo relativo a los contactos térmicos del sistema Si . El ciclo irreversible-Clausius incluye, como proceso de 'ida', un proceso irreversible-Clausius; el ciclo reversible-Clausius incluye, como proceso de 'ida' uno reversible-Clausius. Como proceso de 'vuelta' ambos ciclos incluyen un mismo proceso reversible-Clausius que conecta esf con esi .

Un diagrama para representar el ciclo reversible-Clausius referenciado es el siguiente:



$Q_{rvuelta S}, W_{rvuelta S}$

DIAGRAMA 9

Un diagrama representativo del ciclo irreversible-Clausius referenciado es el siguiente:

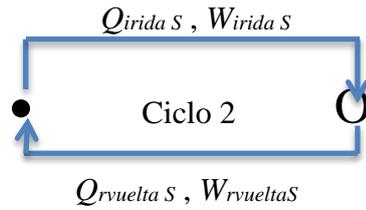


DIAGRAMA 10

Para el ciclo 1 se cumple, en lo que respecta a su trabajo neto, $W_1 = W_{ridaS} + W_{rvueltaS}$. Para el ciclo 2 se cumple, en lo que respecta a su trabajo neto, $W_2 = W_{iridaS} + W_{rvueltaS}$.

Dado $\Delta E(e) = Q + W$, se cumple tanto $W_1 = -(Q_{+1} + Q_{-1})$ como $W_2 = -(Q_{+2} + Q_{-2})$.

Dados los ciclos 1 y 2 acabados de introducir, puede ocurrir que $Q_{+1} < Q_{+2}$, o bien que $Q_{+1} = Q_{+2}$, o bien $Q_{+1} > Q_{+2}$.

Dada la *proposición* μ , resulta que si $Q_{+1} < Q_{+2}$, $W_1 \leq W_2$. Dada la *proposición* ν , resulta que si $Q_{+1} = Q_{+2}$, $W_1 \leq W_2$. Dadas las *proposiciones* λ , ε y ν resulta que si se cumple $Q_{+1} > Q_{+2}$, $W_1 \leq W_2$ (se detalla más adelante cómo se realiza esta inferencia). Estas tres afirmaciones acabadas de enunciar implican que en todos los casos posibles se cumple la semidesigualdad $W_1 \leq W_2$.

Dado que $W_1 = W_{ridaS} + W_{rvueltaS}$ y que $W_2 = W_{iridaS} + W_{rvueltaS}$, se cumple finalmente $W_{ridaS} + W_{rvueltaS} \leq W_{iridaS} + W_{rvueltaS}$. De aquí que, por pura álgebra de semidesigualdades, se deduce $W_{ridaS} \leq W_{iridaS}$. Así, puede afirmarse que, en general, dados dos estados termodinámicos cualesquiera que puedan formar parte tanto de un proceso reversible-Clausius como uno irreversible-Clausius, cuyos sendos desarrollos tienen implicada una determinada sola fuente calorífica, $W_{rev} \leq W_{irrev}$. De la conjunción de esta conclusión con la *proposición* ω se deduce, por eliminación, que $W_{rev} \leq W_{irrev}$ (dado un par (e_{si}, e_{sf}) y una determinada fuente calorífica asociada a ambos procesos).

Un detalle pendiente de desarrollo es determinar cómo se infiere (de las *proposiciones* λ , ε y ν) que si $Q_{+1} > Q_{+2}$, entonces $W_1 \leq W_2$.

Considérense las *proposiciones* acabadas de mencionar.

Dados dos estados e_{si} , e_{sf} y un par prefijado de fuentes caloríficas, sean dos ciclos reversibles-Clausius $C_{gi i}$, $C_{gi j}$ de gas ideal cualesquiera, dos ciclos reversibles-Clausius de un sistema Si (C_{ri} , C_{rj} cualesquiera), y un ciclo irreversible-Clausius del sistema Si ($C_{ir i}$).

Por la *proposición* ε , si $Q_{+r gi j} > Q_{+r gi i}$, entonces $W_{r gi j} < W_{r gi i}$.

Por la *proposición* λ , si $Q_{+r gi i} = Q_{+r i}$, entonces $W_{gi i} = W_i$.

Así, empleando la regla de sustitución, de las *proposiciones* ε y λ se deduce lo siguiente en lo que respecta a dos ciclos reversible-Clausius posibles del sistema Si :

Si $Q_{+r j} > Q_{+r i}$, entonces $W_{r j} < W_{r i}$

Sea esta última *proposición* la *proposición* ϖ .

Conjuntando la *proposición* ϖ con la *proposición* ν se obtiene lo siguiente:

Si $Q_{+r j} > Q_{+r i}$ y $Q_{+r i} = Q_{+ir i}$, $W_{r j} < W_{r i}$ y $W_{r i} \leq W_{ir i}$

Dado que la relación *menor que* es transitiva, se deduce de esta última *proposición* la siguiente:

Si $Q_{+r j} > Q_{+ir i}$, $W_{r j} < W_{ir i}$

Así, si se hace referencia a un proceso de 'ida' reversible-Clausius y a un proceso de 'ida' irreversible-Clausius (ambos conformando respectivamente un ciclo con un proceso de 'vuelta' prefijado) tales que $Q_{+ridaS} > Q_{+iridaS}$, se ha de considerar entonces que se cumple $W_{ridaS} < W_{iridaS}$.

Y con el comentario anterior termina la puntualización relativa a por qué $Q_{+1} > Q_{+2}$, entonces $W_1 \leq W_2$.

Como corolario de la 1ª parte de la demostración de la *proposición* β se introduce la *proposición* β' , que se deduce de la *proposición* β aplicando $\Delta E = Q + W$:

Proposición β':

Sea un par cualquiera de estados termodinámicos (e_{si} , e_{sf}) que puedan formar parte de un proceso reversible-Clausius. Sea una fuente térmica determinada.

Para toda alternativa irreversible-Clausius posible que transcurra entre ambos estados, tal que sólo hay contacto térmico continuado con la fuente calorífica, se cumple siempre que la transferencia calorífica (Q_{irrev}) es menor que la de cualquier proceso reversible-Clausius (Q_{rev}) que transcurra entre ambos estados habiendo contacto térmico sólo con la misma fuente térmica.

■ Si $[W_{irrev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$ es el trabajo asociado a una alternativa irreversible-Clausius que transcurre entre los estados termodinámicos dados, $[Q_{irrev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$ es el calor transferido en la misma alternativa irreversible-Clausius, $[W_{rev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$ es el trabajo asociado a una alternativa reversible-Clausius que transcurre entre los estados dados, y $[Q_{rev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$ es el calor transferido en la misma alternativa reversible-Clausius. Por $\Delta E = Q + W$ se ha de cumplir

$$[W_{irrev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}} + [Q_{irrev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}} = [W_{rev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}} + [Q_{rev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$$

De la *proposición β* se tiene que $[W_{irrev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}} > [W_{rev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$. Por tanto, de la desigualdad anterior se deduce que se ha de cumplir $[Q_{rev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}} > [Q_{irrev}]_{e_{si} \rightarrow e_{sf}}$.

A continuación figuran sendas justificaciones de las proposiciones γ , ω , θ , λ , ε , ν y μ .

8.3.1.1.1 Justificación de la *proposición γ*.

En lo que respecta a un gas ideal, un proceso será reversible si el gas cumple los siguientes requisitos en su desarrollo (ver sección 1.2.2. de la parte 1):

1. Está en todos sus puntos a una misma temperatura (no hay gradientes de temperatura en su interior).
2. No está a diferente temperatura con respecto a su entorno (no hay gradiente de temperatura entre su interior y su exterior), mientras el proceso no sea adiabático.
3. Está en todos sus puntos a una misma presión (no hay gradientes de presión en su interior).
4. Se supone implícitamente que el centro de masas del gas no influye en su estado termodinámico.

La condición 2 puede relacionarse con la 3 considerando que si en un proceso reversible-Clausius de gas ideal hubiese un gradiente de temperatura absoluta T en el interior del gas, no podría haber una única presión p para describir el estado térmico de un gas ideal en proceso reversible-Clausius.

La condición 4 está ligada al hecho de que para describir un estado termodinámico de gas ideal que pueda formar parte de un proceso reversible-Clausius no es intrínsecamente necesario, al menos en el contexto de la Mecánica Clásica, explicitar una velocidad de traslación de fluido; si fuese ello necesario, una ecuación de estado para gases ideales como la denominada *Ecuación de los Gases Ideales* no sería suficiente como ley de ligadura de los posibles valores de parámetro de estado termodinámico para gases ideales.

Dada la *Ecuación de los Gases Ideales*, para cualquier par (e_{si} , e_{sf}) de estados termodinámicos que puedan formar parte de un proceso reversible-Clausius de gas ideal puede fundamentarse la siguiente proposición (*proposición γ.1*):

Proposición γ.1:

Siempre puede determinarse de manera unívoca un proceso reversible-Clausius reproducible físicamente.

■ Si el número de moles de gas ideal considerado es constante (esto es, si no hay variaciones en la cantidad de materia), de la *Ecuación de los Gases Ideales* y las condiciones anteriores (necesarias para que haya proceso reversible-Clausius) puede

deducirse que cuando se conoce el volumen V del gas (algo que de por sí siempre tiene unívocamente determinado un sistema gaseoso), entonces se puede afirmar que el gas tiene una misma temperatura T determinada por igual en todas las parte que ocupa y que tiene una misma presión p determinada por igual en todos sus puntos. Por tanto, respecto a procesos reversible-Clausius el gas ideal tiene su estado identificable con una terna (V, T, p) siempre y cuando haya constancia de que su número de moles no varía y está prefijado.

Así, dada la proposición $\gamma.1$, pueden determinarse aquellos estados de los gases ideales que pueden formar parte de procesos reversible-Clausius.

De la propia *Ecuación de los Gases Ideales* también puede colegirse que no es necesario recurrir a conocer la historia pasada para conocer algo de cómo evolucionaría en proceso reversible-Clausius un gas ideal conocido su estado termodinámico inicial dado. Así, en lo referente a un proceso reversible-Clausius que afecte a un gas ideal, una vez alcanzado un estado e_f es posible volver a todo estado e' que ha sido previo a e_f , ya que

- a) según dicha ecuación, para saber si se puede llegar a e' desde e_f no es necesario conocer cómo se ha llegado a e' .
- b) si se puede pasar de e' a e_f , se puede pasar de e_f a e'

■Es decir, se cumple la siguiente proposición (proposición $\gamma.2$):

Proposición $\gamma.2$:

Todo proceso reversible-Clausius que afecte a un gas ideal es también un proceso invertible.

■Por otra parte, dadas las leyes de la mecánica de Newton, también es siempre determinable un proceso de trabajo para revertir el cambio mecánico que sufre el entorno por el desarrollo del proceso reversible-Clausius a considerar (en cuanto al cambio térmico del entorno, se ha de considerar que las fuentes caloríficas con las que interacciona el sistema en proceso \mathbb{P}_{RC} no varían de estado). Dado esto, y dado lo expuesto en los párrafos previos a éste (por lo que es posible determinar siempre un proceso por el que el gas ideal vuelva a su estado inicial), se infiere también que si un proceso asociado a un gas ideal es reversible-Clausius, siempre es posible determinar de entrada un proceso que permite volver tanto al estado inicial del gas como al estado inicial del entorno, siendo este proceso de vuelta el inverso del reversible dado. Ahora bien, dado el proceso reversible-Clausius a considerar, se ha de advertir que esta conclusión no implica que no existan otros procesos alternativos al inverso para volver al estado inicial del gas ideal.

Otro resultado que se ha de considerar hace referencia a la determinación del trabajo externo asociado a un proceso reversible-Clausius que afecte a un gas ideal. Los gases ideales son fluidos, por lo que en general, para determinar trabajos desarrollados sobre ellos es común subsumir los procesos de trabajo con conceptos de física de fluidos. Si es un fluido homogéneo lo que actúa sobre un gas ideal puede aplicarse la fórmula para el cálculo de la transferencia de trabajo externo entre un fluido homogéneo y un entorno fluido homogéneo:

$$W = - \int_{e_{si}}^{e_{sf}} p_{ext} \cdot dV$$

Cuando el proceso a considerar es reversible, la presión interna del gas ideal es en todo momento igual la presión externa ($p = p_{ext}$). Por tanto, en el caso de un proceso reversible asociado a un gas ideal puede aplicarse la fórmula $W = - \int_{(p_i, V_i)}^{(p_f, V_f)} p \cdot dV$ siendo p la presión interna asociada al gas cuando su estado cambia según proceso reversible. Así, conociendo los estados sucesivos del sistema en el desarrollo de un proceso reversible se puede determinar perfectamente el trabajo externo desarrollado en el proceso abarcado.

Por propiedades de las integrales de Riemann, $-\int_{(p_f, V_f)}^{(p_i, V_i)} p \cdot dV = \int_{(p_i, V_i)}^{(p_f, V_f)} p \cdot dV$ (dado que en proceso reversible se cumple la *Ecuación de Estado de los Gases Ideales*, y de ésta se deduce que la presión p es función continua y diferenciable).

Este resultado matemático implica que si W_{inv} es el trabajo externo asociado al proceso inverso de uno reversible-Clausius, $W_{inv} = -W$. Denomínese *proposición υ* esta conclusión.

Dado que la energía interna E es función de estado, $\Delta E_{inv} = -\Delta E$. Por tanto,

$$Q_{inv} + W_{inv} = Q_{inv} + (-W) = -Q - W$$

De aquí, para cualquier proceso reversible-Clausius, $Q_{inv} = -Q$.

Extractando lo expuesto hasta ahora en esta sección, para todo proceso reversible-Clausius es posible determinar perfectamente cada estado asociado del mismo en cada momento, es posible determinar perfectamente el trabajo externo desarrollado y es posible determinar perfectamente la cantidad de trabajo externo así como de calor necesarios para volver a la situación inicial entorno-sistema mediante un determinado proceso (el inverso).

Un punto para el que se han de exponer detalles es que después de desarrollar un proceso \mathbb{P}_{RC} puede volverse a la situación inicial con infinidad de procesos ‘a elegir’ que son alternativos al propio proceso inverso del proceso reversible dado de entrada. Por ejemplo, si el proceso de ‘ida’ se desarrolla conllevando contactos térmicos con una sola fuente calorífica, puede considerarse la existencia de al menos un proceso de ‘vuelta’ diferente al inverso de ‘ida’, y tal que conlleve contactos térmicos con una 2ª fuente calorífica que puede ser cualquiera a cualquier temperatura T . En efecto, dadas las leyes que afectan específicamente a los gases ideales, puede inferirse la siguiente proposición justificada en la sección 10.3.1.5:

Proposición ρ

Sea una cuaterna cualquiera del tipo (fuente calorífica 1, fuente calorífica 2, $e_{gi\ i}$, $e_{gi\ f}$), tal que $(e_{gi\ i}, e_{gi\ f})$ es un par de estados posibles de gas ideal que pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} , y tal que fuente calorífica 1 \neq fuente calorífica 2.

\exists un ciclo \mathbb{P}_{RC} , entre $e_{gi\ i}$ y $e_{gi\ f}$, tal que es concatenación de dos procesos: uno de ‘ida’ con una sola de dichas fuentes caloríficas, y uno de ‘vuelta’ con sólo la otra de las dos fuentes caloríficas.

■ Para referirse al desarrollo de un proceso de ‘vuelta’ cualquiera, ya sea inverso al de ‘ida’, o no, se emplea aquí el término *reversión*, de manera que el término “revertir un proceso” para toda acción de introducir un proceso con el que se vuelva al estado inicial del gas de manera que queda posible también la vuelta al estado inicial del entorno.

Dada la existencia de procesos de reversión alternativos a la inversión, en principio es posible que haya trabajos externos diferentes para al menos dos posibles alternativas de ‘vuelta’ (en el contexto de los gases ideales). Así, dado que para un proceso de ‘ida’ hay infinidad de procesos de ‘vuelta’ (al menos con gases ideales), es posible que no sean iguales todos los trabajos externos de los posibles procesos de ‘vuelta’. Ahora bien, se cumple la siguiente proposición en calidad de ligadura en el conjunto de los procesos de ‘vuelta’ posibles, que es precisamente la *proposición γ* relativa a gases ideales:

Proposición γ :

Todos los ciclos de gases ideales formados concatenando el proceso de ‘ida’ dado con uno de ‘vuelta’ tienen respectivamente el mismo trabajo neto si tienen respectivamente el mismo par de fuentes caloríficas y el mismo valor Q_+ (de calor transferido con la fuente caliente).

■ Una vez establecidos los preliminares, sea la demostración de la *proposición γ* desarrollada por reducción al absurdo:

Se introduce prefijando de entrada tanto un par de fuentes caloríficas como un valor Q_+ . Seguidamente se supone que hay al menos dos trabajos netos diferentes de ciclo de gas ideal (lo cual implica directamente que hay al menos un trabajo neto de ciclo mayor que otro), y entonces con esta suposición resulta ser inferida una conclusión falsa. Para ello se consideran dos ciclos reversibles-Clausius operando entre dos fuentes caloríficas: el gas

ideal transfiere la cantidad de calor Q_+ con las dos fuentes calientes de ambos ciclos, pero con las fuentes frías el gas ideal transfiere cantidades de calor en principio diferentes. Además, ambos ciclos transcurren entre los estados del mismo par ($e_{gi i}$ y $e_{gi f}$). Denomínense a estos dos ciclos ciclo IV y V. A su vez, a cada uno de éstos (el IV y el V) le corresponde un ciclo que se obtiene invirtiendo el correspondiente.

Dado lo expuesto, para la reducción al absurdo se supone de entrada que $W_V < W_{IV}$. Los diagramas que siguen corresponden a los ciclos IV y V a considerar auxiliariamente.



DIAGRAMA 11



DIAGRAMA 12

En consonancia con una de las condiciones a considerar, se ha de cumplir la igualdad $Q_{+IV} = Q_{+V}$.

Para el trabajo neto del ciclo IV, se cumple $W_{IV} = W_{+IV} + W_{-IV}$; para el trabajo neto del ciclo V, se cumple $W_V = W_{+V} + W_{-V}$. De PQW se deduce, para el ciclo IV, que se cumple la igualdad $Q_{-IV} = -Q_{+IV} - W_{IV}$, y para el ciclo V, que $Q_{-V} = -Q_{+V} - W_V$. Dado que se cumple (a raíz de una de las condiciones impuestas) $Q_{+V} = Q_{+IV}$, $Q_{-V} = -Q_{+IV} - W_V$ (igualdad *) y $Q_{-IV} = -Q_{+V} - W_V$ (igualdad **).

En lo que respecta a gases ideales, puede asegurarse que todo ciclo desarrollado conllevando contacto con dos fuentes caloríficas tiene un foco caliente y un foco frío. Esta aseveración puede demostrarse a partir de los enunciados legaliformes 4 y 6, que son enunciados de leyes que rigen el comportamiento de los gases ideales.

Seguidamente se establece una concatenación del ciclo V con el inverso del IV (ver diagrama 11). Así se obtiene un ciclo compuesto con el V y el IV. Resulta que el ciclo compuesto obtenido contraviene el *Enunciado de Clausius*. Reproduciendo el ciclo V cambia el estado mecánico del entorno mediante un proceso de trabajo igual a W_V . De esta manera, el entorno del gas ideal va hacia un nuevo estado mecánico con la reproducción del ciclo V. Esta reproducción del ciclo V ocurre a la vez que al gas se le 'transmite' una cantidad de calor $Q_{+V} = Q_{+IV}$ (desde el foco caliente del ciclo V) que conlleva emisión calorífica al foco frío $Q_{-V} = -Q_{+IV} - W_V$.

La inversión de IV puede conseguirse o bien empleando parte del proceso de trabajo 'emitido' al entorno con V, o bien invirtiendo la transferencia calorífica entre el foco caliente y la substancia de trabajo del ciclo IV.

El trabajo desarrollado por el ciclo V puede transformarse en parte en otro equivalente que sea justo el inverso del proceso de trabajo que desarrolle el ciclo IV¹³¹. Esto es, si se da el caso de que el ciclo IV ‘emite’ trabajo al entorno, por proceso de trabajo emitido por el ciclo V puede invertirse el ciclo IV, dada la relación de equivalencia entre procesos de trabajo (véase el concepto de equivalencia de procesos de trabajo en la sección 1.2.3. de la parte 1). Al respecto considérese que el ciclo IV es \mathbb{P}_{RC} y que las leyes de Newton ‘permiten’ invertir siempre los procesos de puro trabajo.

En caso de que la inversión del ciclo IV se produzca invirtiendo la transferencia calorífica con la fuente caliente, entonces se ‘emite’ un proceso de trabajo al entorno.

En los dos casos la inversión del ciclo IV se produce por transferencia de trabajo igual a $-W_{IV}$, dado que para invertir un proceso \mathbb{P}_{RC} de gas ideal la cantidad de trabajo externo es la contraria a la producida en el proceso \mathbb{P}_{RC} (y algo así ocurre con la cantidad de calor externo), dada la *proposición v*.

Sea P_{rev} el proceso por el que se invierte el ciclo IV. Dado $\Delta E(e) = Q + W$, con subprocesos de P_{rev} se pueden causar los procesos caloríficos (de interacción gas ideal-fuentes caloríficas) en los que los focos fríos sean precisamente los calientes del ciclo IV, aparte de dejar el gas ideal en la situación inicial. De esta manera, a la que vez que se desarrolla el ciclo V con emisión al entorno de un trabajo W_V , se puede reproducir la inversión del ciclo IV. El resultado final de esta concatenación de ciclos es que el entorno queda afectado de un trabajo residual R tal que $R = W_V - W_{IV}$ y el gas ideal queda igual, en el mismo estado termodinámico que al principio.

Dado que para la demostración por reducción al absurdo de la *proposición γ.3* se ha supuesto de entrada que $W_V < W_{IV}$, $W_{IV} = W_V + R$, con $R < 0$.

Para el ciclo resultado de invertir el ciclo V, el calor transferido con la fuente caliente del IV será $-Q_{+IV}$, y el calor transferido con la fuente fría del ciclo IV será

$$-Q_{-IV} = Q_{+IV} + W_{IV} \text{ (considerar la igualdad **)}$$

La descrita concatenación de reproducciones de ciclos conlleva la reproducción de V seguida de la reproducción del ciclo inverso de IV. Véase cuál es el resultado neto.

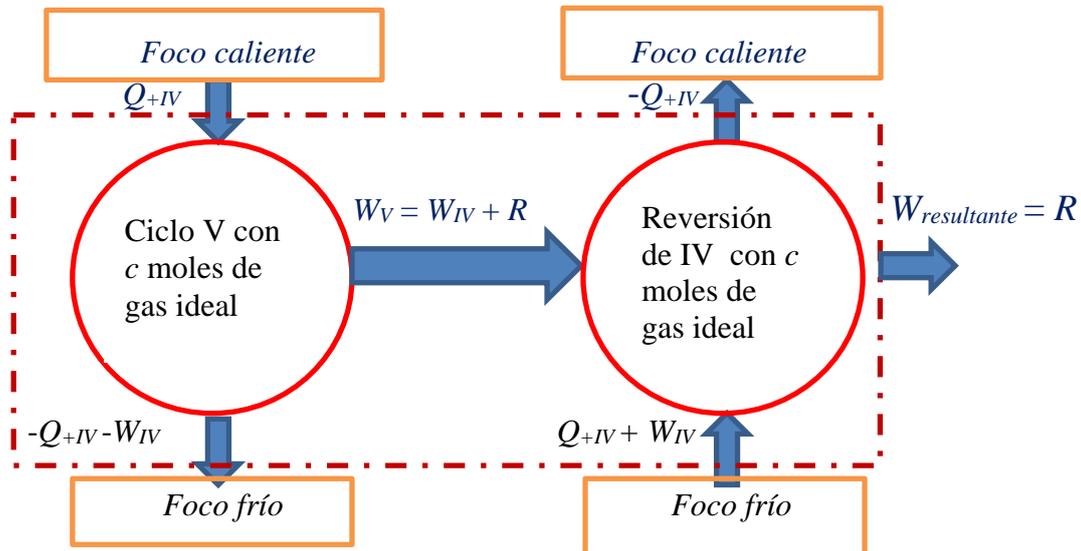


DIAGRAMA 13. Máquina resultante del acoplamiento del ciclo V con una inversión del IV.

¹³¹Para todos los procesos de trabajo es reversible el proceso mecánico que modifica el entorno; si no fuese así, no podría conseguirse que tanto entorno como sistema S vuelvan a la situación inicial después del desarrollo de un ciclo reversible-Clausius.

El trabajo neto del ciclo compuesto será $W_{IV} + (-W_V) = R < 0$. Por otra parte, en lo que respecta al ciclo compuesto, el calor neto transferido en el proceso de ‘ida’ (que conlleva contactos con la fuente caliente) será $Q_{+IV} + (-Q_{+IV}) = Q_{ida1\ gi} - Q_{ida2\ gi} = 0$, y el calor neto transferido en el proceso de ‘vuelta’ asociado a los contactos con la fuente fría queda expresado con $-Q_{ida1\ gi} - W_{IV} + Q_{ida2\ gi} + W_V = -W_{IV} + W_V = -R > 0$

Dado que $R < 0$, $-R > 0$. Por lo expuesto anteriormente se concluye que el calor neto del ciclo compuesto corresponde a una sola fuente calorífica y es igual a $0 + (-R) = -R$, mientras que el trabajo neto del ciclo compuesto vale R . Esto es, todo el calor transferido con una sola fuente térmica se convierte en el trabajo neto. Pero este resultado concluido contraviene el *Enunciado de Clausius*, pues corresponde a un *Móvil Perpetuo de 2ª Especie* en el contexto de las máquinas térmicas. Por tanto, se llega a la conclusión de que no es posible que se produzca más trabajo neto en un ciclo de los a considerar que en otro, en el caso en que ambos ciclos se desarrollen entre las mismas fuentes caloríficas.

Así, existe un solo valor de trabajo neto para los ciclos de gas ideal entre un par de fuentes caloríficas (como se quería demostrar).

8.3.1.1.2 Justificación de la *proposición ω*:

Para justificar la *proposición ω* se procede una vez más por *reductio ad absurdum*.

Se conforma un ciclo tomando como proceso de ‘ida’ el proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ a considerar, y como proceso de ‘vuelta’ uno \mathbb{P}_{RC} . Sea W_{irrev} el trabajo neto del ciclo $\neg\mathbb{P}_{RC}$ conformado para el sistema S. Sea W_{rev} el trabajo neto del ciclo \mathbb{P}_{RC} que se obtiene substituyendo el proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ de ‘ida’ por la alternativa \mathbb{P}_{RC} a considerar (en esta demostración en curso de la *proposición β*). La suposición inicial para el razonamiento es $W_{rev} = W_{irrev}$.

Dado que se supone que el proceso de ‘ida’ transcurre entre dos estados e_{si} y e_{sf} que pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} , implícitamente se está suponiendo que existe de entrada un proceso de ‘vuelta’ desde el estado e_{sf} al estado e_{si} .

En lo que respecta a las fuentes térmicas, éstas no cambian de estado, permanecen a la misma temperatura, pero lo que sí cambia del entorno es el estado mecánico del entorno.

Para el caso del ciclo \mathbb{P}_{RC} , como todos los procesos de trabajo, es \mathbb{P}_{RC} el proceso mecánico que modifica el entorno; de hecho, si no fuese así, no podría conseguirse que el entorno volviera a la situación inicial así como el propio sistema S. Y dado que para el ciclo \mathbb{P}_{RC} se efectúa trabajo neto W_{rev} en interaccionando con el entorno, existe un proceso de trabajo $-W_{rev}$ (externo en relación al sistema S) que causa que el mismo y el entorno vuelvan a la situación inicial.

Por otra parte, dado que, en suposición, $W_{irrev} = W_{rev}$, se ha de considerar que son equivalentes sendos procesos de trabajo desarrollados sobre el entorno (ver en sección 3.2.3. la equivalencia de procesos de trabajo). Si son equivalentes, dadas las leyes de Newton y dado que tanto el estado e_{si} como el estado e_{sf} pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} , una vez finalizado el proceso de trabajo asociado a W_{irrev} puede pasarse al proceso revertido de un proceso de trabajo (de valor igual a W_{rev}) P_{rev} asociado a un proceso \mathbb{P}_{RC} que conecte e_{si} con e_{sf} . Dado $\Delta E(e) = Q + W$, con subprocesos que conforman P_{rev} se pueden causar los procesos caloríficos de interacción necesarios para volver al inicio, y con al menos parte de dichos procesos caloríficos causar los subprocesos de trabajo necesarios para finalizar P_{rev} y llegar al inicio.

Por tanto, si $W_{irrev} = W_{rev}$, tras un proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ puede reproducirse un proceso que deje el sistema y el entorno tal y como estaban al anicio del ciclo (considerando también que el estado de las fuentes térmicas no varía ni para el proceso \mathbb{P}_{RC} a considerar ni para el proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ a considerar).

Se ha de concluir entonces que revirtiendo el proceso que ha afectado al entorno por medio del proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ a considerar se consigue que entorno y sistema vuelvan a la situación inicial. Pero si esto es así, se llega a la conclusión de que lo que se supone que es

un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ no lo es. Por tanto, para no incurrir en contradicción se concluye que es imposible que $W_{irrev} = W_{rev}$ en caso de que los dos procesos se desarrollen interaccionando el sistema S con un par de fuentes térmicas.

8.3.1.1.1.3. Demostración de la *proposición λ*:

Se demuestra la *proposición λ* procediendo de manera similar a lo concerniente a la parte final de la demostración de la *proposición γ*. Así, para esta demostración se introducen sendos ciclos de gas ideal y de un sistema S cualquiera, tales que transcurren entre el mismo par de fuentes. Se presupone que el ciclo de gas ideal transcurre entre dos estados (inicial y final), y que el ciclo de S transcurre entre un inicial y final, de manera que el proceso de ‘ida’ conlleva interacciones con una fuente, y el de ‘vuelta’ con la otra.

Un caso posible en lo relativo a ciclos reversibles cuya substancia de trabajo sea un sistema termodinámico cualquiera S queda representado con el siguiente diagrama.

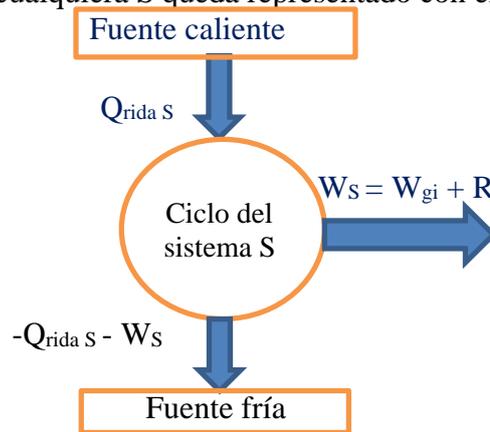


DIAGRAMA 14. Esquema de un ciclo de sistema S en caso de trabajo neto negativo.

W_{gi} es el trabajo neto asociado a un ciclo cuya substancia de trabajo es un gas ideal, con los mismos conjuntos de fuentes térmicas que los asociados al ciclo de S .

De manera afín a lo planteado en la parte final de la demostración de la *proposición γ*, se plantea un ciclo compuesto, pero un ciclo será uno del sistema S y el otro corresponde al de un gas ideal. He aquí una figura de un caso posible al respecto (ver página siguiente), que se establecería para la suposición de que $W_{gi} > W_S$.

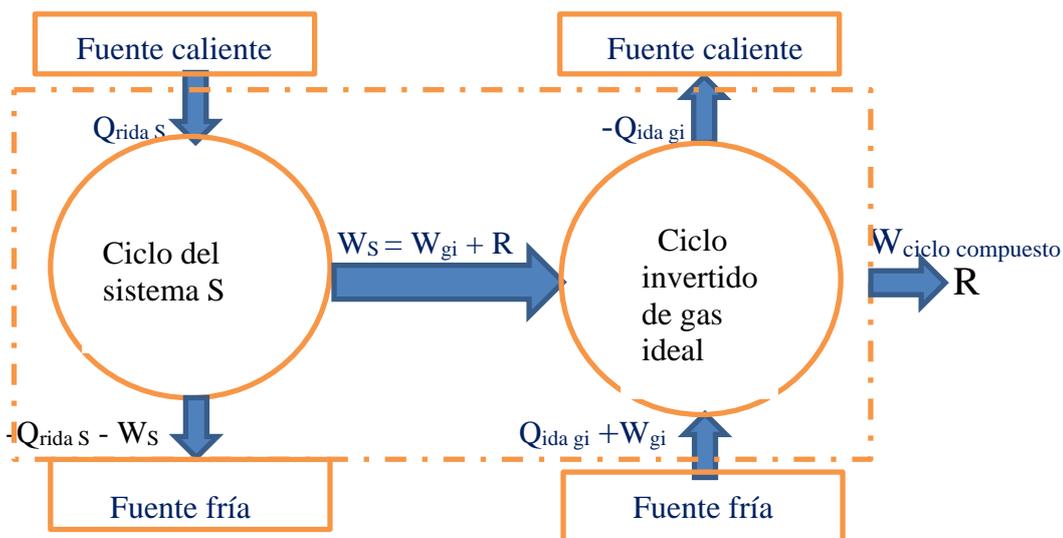


DIAGRAMA 15. Representación del ciclo compuesto de un ciclo con S como substancia de trabajo con un ciclo con gas ideal como substancia de trabajo.

Los dos ciclos que conforman el ciclo compuesto a considerar tienen sendos procesos de ‘ida’ conllevando interacciones con la misma fuente térmica, a la que vez que tienen sendos procesos de ‘vuelta’ conllevando interacciones con la misma fuente fría. Se establece el razonamiento de reducción al absurdo suponiendo $Q_{\text{rida } S} = Q_{\text{ida } gi}$.

A continuación, por reducción al absurdo se demuestra que no es posible ni $W_S > W_{gi}$ ni $W_{gi} > W_S$, lo cual implica, por eliminación, que sólo puede ocurrir $W_S = W_{gi}$.

Sea el caso $W_{gi} > W_S$. Entonces $W_S = W_{gi} + R$, con $R < 0$.

Se procede entonces como en la parte final de la demostración de la proposición γ , pero introduciendo un ciclo compuesto del inverso del introducido anteriormente para un gas ideal, junto con el otro para el sistema S dado.

Sea el caso $W_S > W_{gi}$. Entonces $W_{gi} = W_S + R$, con $R < 0$.

Se procede entonces otra vez como en la parte final de la demostración de la proposición γ , introduciendo un ciclo compuesto de un ciclo resultado de revertir el que afecta de entrada al sistema termodinámico S, junto con otro para una cierta cantidad de gas ideal. Ahora bien, para poder introducir lícitamente este ciclo compuesto es necesario demostrar previamente dos afirmaciones que están implícitas al introducir semejante ciclo compuesto para la demostración en curso:

- mediante el proceso de trabajo que sobre el entorno realiza el ciclo del gas ideal es posible revertir de alguna manera el ciclo que afecta al sistema termodinámico S.
- el trabajo neto y sendas transferencias caloríficas asociadas a la reversión del ciclo del sistema S son respectivamente iguales a $-W_S$, $-Q_{\text{rida } S}$ y $Q_{\text{rida } S} + W_S$.

Para el caso $W_S > W_{gi}$ se ha de considerar que

- por las leyes de Newton y por la relación de equivalencia entre procesos de trabajo, todo proceso de trabajo mecánico-macroscópico (en cuanto de trabajo) es invertible; esto implica, teniendo en cuenta la definición de proceso reversible-Clausius, que es reversible el cambio en el entorno producido por el proceso de trabajo externo del ciclo reversible-Clausius a considerar, y que el trabajo necesario para semejante reversión es igual a $-W_S$.
- la inversión del proceso de trabajo producido por el ciclo de S puede dar lugar, considerando el Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo, a la reversión de las transferencias caloríficas producidas en el desarrollo del ciclo de S.
- dado que $\Delta E(e) = Q + W$, considerando que el ciclo de S es reversible-Clausius tal que está conformado por un proceso de ‘ida’ entre e_{si} y e_{sf} , y un proceso de ‘vuelta’ entre e_{sf} y e_{si} , la reversión del ciclo de S por transferencia de trabajo $-W_S$ conlleva unas transferencias caloríficas $-Q_{\text{rida } S}$ (con una de las fuentes térmicas) y $Q_{\text{rida } S} + W_S$ (con la otra de las fuentes térmicas).

■ En conclusión, para todo ciclo reversible-Clausius de un sistema S termodinámico cualquiera es posible una reversión, de manera que el trabajo neto, y los calores transferidos sean respectivamente $-W_S$, $-Q_{\text{rida } S}$ y $Q_{\text{rida } S} + W_S$.

Dado que es posible revertir el ciclo de S, de manera similar a la presentada para el anterior caso, se demuestra que tampoco es posible $W_S > W_{gi}$.

Así, dado que ni es posible $W_{gi} > W_S$ ni es posible $W_S > W_{gi}$, por eliminación se demuestra que sólo es posible $W_S = W_{gi}$ (cuando sendos ciclos operan entre el mismo par de fuentes térmicas).

8.3.1.1.1.4. Demostración de la proposición ε :

Una fórmula comúnmente demostrada en textos introductorios de termodinámica¹³² es la del rendimiento η de una máquina de Carnot (a la que le corresponde un ciclo cuya

¹³²Ver, por ejemplo, *Física Básica 1*, dirigida por Antonio Fernández-Rañada (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

substancia de trabajo es un gas ideal). Según esta fórmula, $\eta = 1 - \frac{T_-}{T_+}$ (que puede deducirse de la conjunción de los enunciados legaliformes 2, 4, 5 y 6 de la sección 10.1), siendo T_- la temperatura absoluta de la fuente térmica fría y T_+ la temperatura absoluta de la fuente térmica caliente. Resulta que η es el valor absoluto del cociente $\frac{-W}{Q_+}$, siendo W el trabajo neto del ciclo de Carnot. Este valor absoluto coincide con el valor de $\frac{-W}{Q_+}$ cuando el trabajo W es negativo, es decir, cuando la máquina térmica a considerar ‘emite’ trabajo al entorno. Así, en lo relativo a máquinas reversibles-Clausius que funcionan entre dos fuentes térmicas se cumple $\frac{-W}{Q_+} = 1 - \frac{T_-}{T_+}$. De aquí se deduce que $W = - (1 - \frac{T_-}{T_+}) \cdot Q_+$.

Dada esta última igualdad, se deduce que cuanto mayor es el valor de Q_+ en un ciclo de dos fuentes térmicas que afecte a un gas ideal menor es el valor de W , y es que, dada la igualdad última y el signo ‘-’ presente en ella, resulta que el signo de Q_+ es contrario al de W .

8.3.1.1.1.5. Demostración de la *proposición v*.

Para demostrar la *proposición v* se ha recurrido a un razonamiento similar al considerado en la 2ª parte de la demostración de la *proposición γ*. Esto es, se ha recurrido a un razonamiento *reductio absurdum* que desemboca en la conclusión de que un determinado tipo de ciclo compuesto resulta ser contraveniente del Enunciado de Clausius.

Se considera un ciclo 1 reversible-Clausius, para un sistema termodinámico S cualquiera que transcurre entre dos fuentes térmicas. Este ciclo está conformado por un proceso de ‘ida’ (que transcurre entre dos estados termodinámicos es_i y es_f) y un proceso de ‘vuelta’ que empieza en el estado es_f y acaba en el estado es_i . También se considera un ciclo 2 irreversible-Clausius que está conformado por un proceso de ‘ida’ irreversible-Clausius (que transcurre entre los estados es_i y es_f) y un proceso de ‘vuelta’ que es el mismo de ‘vuelta’ que hay en el ciclo 1.

Para demostrar la *proposición v* se constituye un ciclo compuesto del ciclo 2 con uno resultante de revertir el 1, de manera que para el resultante de revertir el 1 se cumple que su trabajo neto es igual $-W_1$, su calor transferido con la fuente fría de 1 es igual a $-Q_{-1}$, y su calor transferido con la fuente caliente de 1 es igual a $-Q_{+1}$.

Para efectuar el razonamiento *reductio absurdum* se supone previamente $W_1 > W_2$. A partir de esta suposición, y estableciendo un razonamiento similar al de la parte final de la demostración de la *proposición γ*, se llega a la conclusión de que el ciclo compuesto introducido contraviene el Enunciado de Clausius. Por tanto, por eliminación, queda que lo único posible, si $Q_{+1} = Q_{+2}$, es que $W_1 \leq W_2$.

8.3.1.1.1.6. Demostración de la *proposición μ*.

Para demostrar esta *proposición* vuelve a recurrirse a un razonamiento *reductio absurdum*, el cual parte de la hipótesis de que si $Q_{+1} < Q_{+2}$, $W_1 > W_2$, para a continuación llegar a una conclusión falsa.

En esta sección es fundamental recordar que los ciclos 1 y 2 tienen sendos procesos de ‘ida’ que transcurren entre dos estados termodinámicos prefijados es_i y es_f .

De la conjunción de las *proposiciones λ* y ϵ se concluye que un ciclo de gas ideal tal que $Q_+ > Q_{+1}$ ha de ser un ciclo con un trabajo neto menor que el trabajo neto del ciclo 1 reversible-Clausius. Aplicando nuevamente la *proposición λ* se deduce también que para todo ciclo termodinámico reversible-Clausius de S tal que $Q_+ > Q_{+1}$ se cumple $W < W_1$. Así, dado que tanto las funciones Q como W son funciones continuas, ha de existir un ciclo termodinámico reversible-Clausius (cuyo proceso de ‘ida’ transcurra entre los

estados prefijados e_{si} y e_{sf}), con transferencia calorífica Q'_+ en lo relativo a la fuente térmica caliente, tal que se cumpla $W' = W_2$ (en lo relativo al trabajo neto asociado a este último ciclo termodinámico).

Ahora bien, si $W' = W_2$, se ha de concluir que se puede desarrollar un proceso de trabajo con el que revertir el ciclo 2, dada la relación de equivalencia de procesos de trabajo, que son invertibles los procesos de trabajo y que se cumple el Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo. Pero esta conclusión contraviene el supuesto de que el ciclo termodinámico 2 es irreversible-Clausius. Así, se concluye que no puede ser cierto que si $Q_{+1} > Q_{+2}$, $W_1 > W_2$.

8.3.1.1.1.7. Justificación de la *proposición ρ*

Dada la Ecuación de Estado de los Gases Ideales, se deduce para procesos isotérmicos de gases ideales la ecuación $P \cdot V = cte$ (con un valor de constante diferente para cada valor de temperatura), que indica que los procesos isotérmicos de un gas ideal se representan con hipérbolas en el plano V - p .

Del enunciado legaliforme 10 de la sección 8.1, junto con la Ecuación de Estado de los Gases Ideales, se deduce para los procesos adiabáticos-Clausius de gases ideales la ecuación $p \cdot V^\gamma = cte$, por definición $\gamma \equiv C_p/C_v$ (sobre γ , ver enunciado legaliforme 3 de la sección 8.1).

Dada la ecuación presentada para los procesos isotérmicos se deduce $p = k/V$ en procesos isotérmicos para gases ideales; dada la ecuación presentada para los procesos adiabáticos, resulta que $p = k'/V^\gamma$ en procesos adiabáticos para gases ideales. En ambas igualdades el volumen V está como denominador, y de las mismas se deduce que las funciones $p(V)$ son continuas y derivables tanto para los procesos isotérmicos que afectan a gases ideales como para los procesos adiabáticos que afectan a gases ideales.

Dadas las mismas igualdades, y considerando que γ es mayor que 1 en lo que respecta a gases ideales (ver enunciado legaliforme 3 de la sección 8.1), se deduce, para un mismo incremento positivo de volumen, que la presión p en proceso adiabático decrece más que en proceso isotérmico. Por tanto, en el plano V - p las curvas isotérmicas tienen diferente pendiente que las curvas adiabáticas (en lo que respecta a gases ideales en procesos reversibles-Clausius).

A continuación se argumenta en un contexto relativamente general para finalmente demostrar la *proposición ρ* tratándola como referida a un caso especial.

Aplicando principios euclidianos para analizar las gráficas bidimensionales de funciones matemáticas, es relativamente directo demostrar que es posible unir dos puntos cualesquiera de un plano con un conjunto de rectas continuas en el que sólo haya 2 pendientes diferentes. Por ejemplo, no es posible unir dos puntos de un plano con una concatenación de 3 rectas paralelas entre sí, pero sí es posible unir dos puntos cualesquiera constituyendo una concatenación de segmentos rectilíneos a base de interponer un segmento rectilíneo entre 2 rectas paralelas.

Razonando de manera afín puede demostrarse que es posible unir dos puntos cualesquiera de un plano empleando un conjunto cualquiera de líneas curvilíneas continuas de diferente pendiente. Recordando que las curvas adiabáticas son de pendiente diferente a las curvas rectilíneas, se concluye que, para todo número s natural, es posible siempre conectar dos estados cualesquiera e_{gii} y e_{gif} de gas ideal mediante una concatenación de un conjunto de s procesos reversibles-Clausius que o bien son adiabáticos o bien isotérmicos, de manera que subsiguientemente a un proceso adiabático reversible-Clausius siga uno isotérmico reversible-Clausius, y viceversa. Estos conjuntos de s procesos reversibles-Clausius pueden obtener de cualquier conjunto de s segmentos de líneas curvilíneas tal que t correspondan a segmentos de líneas adiabáticas y n a segmentos de líneas isotérmicas, mediante la prolongación o reducción oportuna de cada

uno de dichos segmentos. De esta manera se concluye que con un conjunto cualquiera n procesos reversibles-Clausius isotérmicos, de manera que $t + n = s$ y $0 \leq |t - n| \leq 1$, es posible derivar una concatenación de procesos para conectar cualquier par de estados $e_{gi\ i}$ y $e_{gi\ f}$ (si además se emplea t procesos adiabáticos adecuadamente ajustados). De esta última conclusión se infiere entonces que al menos hay dos conjuntos de un solo proceso isotérmico (es decir, con $n = 1$) correspondientes a diferentes temperaturas con los que poder conectar cualquier par de estados termodinámicos de gas ideal (siempre y cuando se empleen los procesos adiabáticos debidamente ajustados en caso de ser necesario).

Considerando el *Enunciado de Clausius*, el enunciado legaliforme 6 y el *PQW*, se vislumbra que un proceso isotérmico reversible-Clausius que afecte a un gas ideal se desarrolla necesariamente manteniendo en contacto térmico el gas ideal con una sola fuente térmica a una determinada temperatura, la misma que el gas tenga justo al inicio del proceso isotérmico. Dado esto y la aseveración final del párrafo anterior, para todo par de estados termodinámicos posibles de gas ideal ($e_{gi\ i}$, $e_{gi\ f}$) y todo conjunto de una sola fuente térmica es posible conectar siempre un par de estados prefijados $e_{gi\ i}$ y $e_{gi\ f}$ si se emplean también procesos adiabáticos reversibles en caso de ser necesario.

De esta manera se concluye la proposición ρ , y por tanto queda justificada.

De lo anterior resulta natural pensar que todo proceso termodinámico reversible que afecte a un gas ideal puede ser vislumbrado como concatenación de procesos adiabáticos reversibles y procesos isotérmicos reversibles. Clausius extendió esta conclusión para todo tipo de proceso reversible que afecta a un sistema termodinámico cualquiera. En efecto, Clausius empleó la hipótesis general de que para todo sistema termodinámico es posible determinar un proceso cualquiera del mismo mediante una concatenación lo suficientemente fina de procesos isotérmicos cada uno seguido de un proceso adiabático. Sin embargo, esta hipótesis adolece de puntos débiles, como señaló argumentadamente Adkins a través de una nota del capítulo 5 de su obra *Equilibrium Thermodynamics* (ver detalles bibliográficos en bibliografía). A pesar de que la hipótesis señalada de Clausius no es correcta, las conclusiones que se obtuvieron empleándola son correctas, y es que es posible, como es sumamente consabido, concluir una aseveración verdadera a partir de un falaz conjunto de aseveraciones.

En esta memoria se concluye el enunciado entrópico de la 2ª Ley sin recurrir a la señalada hipótesis de Clausius, pero también sin salirse de la termodinámica de Clausius.

8.3.1.1.2. Casos con alternativa reversible-Clausius de al menos un contacto térmico sin correspondiente contacto térmico en la alternativa irreversible-Clausius.

Para los casos de esta sección se procederá una vez más por *reductio ad absurdum*.

Se consideran los casos en que entre dos estados e_s y e'_s dados hay un solo subproceso de contacto térmico con una fuente térmica en la alternativa reversible-Clausius, pero ningún contacto térmico en la alternativa irreversible-Clausius. A cada par (e_s , e'_s) le corresponde una alternativa reversible-Clausius de calor transferido Q_{rev} y trabajo transferido W_{rev} , y una alternativa irreversible-Clausius de trabajo transferido W_{irrev} (resulta que $Q_{irrev} = 0$, dado que no hay contactos térmicos en la alternativa irreversible-Clausius correspondiente al par (e_s, e'_s)).

Por *PQW* se ha de cumplir lo siguiente: $W_{irrev} = Q_{rev} + W_{rev}$.

Dadas las dos alternativas mencionadas para un par (e_s , e'_s), se constituye un ciclo termodinámico con la alternativa irreversible-Clausius y el proceso inverso de la alternativa reversible-Clausius. Al proceso inverso de la alternativa reversible-Clausius le corresponde un trabajo externo $-W_{rev}$. Así, al ciclo dado le corresponde un proceso de 'ida' de trabajo externo transferido W_{irrev} , mientras que al proceso de 'vuelta' le corresponde un trabajo transferido $-W_{rev}$ y un calor transferido $-Q_{rev}$.

Resulta que al ciclo constituido le corresponde un solo foco térmico con una transferencia de calor $-Q_{rev}$, y un trabajo neto igual a $-W_{rev} + W_{irrev}$. Dada la igualdad anterior, por sustitución se concluye que el trabajo neto de este ciclo es igual Q_{rev} . De aquí que el trabajo neto de este ciclo es igual a Q_{rev} .

Supóngase que $Q_{rev} < 0$, entonces $-Q_{rev} > 0$ y el trabajo neto del ciclo sería una cantidad negativa. Pero esta circunstancia que se desprende para el caso $Q_{rev} < 0$ contraviene el Enunciado de Clausius, dado que en el ciclo se convertiría íntegramente en trabajo sobre el entorno todo el calor 'emitido' por un único cuerpo caliente. Dado que se contravendría el Enunciado de Clausius, se concluye que no es posible que $Q_{rev} < 0$: esta posibilidad queda descartada.

Supóngase que $Q_{rev} = 0$, entonces, después de producirse el proceso irreversible-Clausius, podría volverse a la situación inicial (es decir, al estado de S inicial y al estado inicial del entorno), pues en tal caso, dada la anterior igualdad de esta sección, $W_{rev} = W_{irrev}$. Ahora bien, si ello fuese posible, el proceso considerado irreversible-Clausius no lo sería en realidad. Dado que la suposición $Q_{rev} = 0$ implica incurrir en contradicción, se descarta la posibilidad de que $Q_{rev} = 0$.

En efecto, si $W_{irrev} = W_{rev}$, se ha de considerar que son equivalentes sendos procesos de trabajo desarrollados sobre el entorno (ver en sección 3.2.3. la equivalencia de procesos de trabajo). Si son equivalentes, dadas las leyes de Newton y dado que tanto el estado e_s como el estado e'_s pueden formar parte de un proceso reversible-Clausius, una vez finalizado el proceso de trabajo asociado a W_{irrev} puede pasarse al proceso revertido de un proceso de trabajo (de valor igual a W_{rev}) P_{rev} asociado a un proceso reversible-Clausius que conecte e_s con e'_s . Dado PQW , con subprocesos que conforman P_{rev} se pueden causar los procesos caloríficos de interacción necesarios para volver a la situación inicial, y con al menos parte de dichos procesos caloríficos causar los subprocesos de trabajo necesarios para finalizar P_{rev} y llegar a la situación inicial.

Así, por eliminación queda que sólo es posible $Q_{rev} > 0$.

Por tanto, en lo que respecta a los casos en que hay contactos térmicos de la alternativa reversible-Clausius, comprendidos entre dos estados e_s y e'_s , a los que no les corresponden contactos térmicos entre e_s y e'_s en la alternativa irreversible-Clausius, se cumple nuevamente $Q_{rev} > Q_{irrev}$.

8.3.1.2. 2ª parte de la demostración de la proposición β

En esta 2ª parte de la demostración de la proposición β se amplía la demostración de la sección anterior para los casos en que en ambas alternativas hay contactos térmicos con más de una fuente térmica, con la condición de que cada subproceso i de contacto térmico de la alternativa irreversible-Clausius se desarrolla entre los dos mismos estados entre los que se desarrolla el subproceso i de contacto térmico de la alternativa reversible-Clausius.

Dado lo concluido en la sección anterior, para un par cualquiera de estados e_s y e'_s , de la alternativa reversible-Clausius, tales que entre ellos transcurre un contacto térmico con una fuente térmica, se ha de cumplir $[W_{rev}]_{e_s \rightarrow e'_s} < [W_{irrev}]_{e_s \rightarrow e'_s}$, donde $[W_{rev}]_{e_s \rightarrow e'_s}$ es el trabajo externo correspondiente a la alternativa reversible-Clausius comprendida entre los estados e_s y e'_s , $[W_{irrev}]_{e_s \rightarrow e'_s}$ es el trabajo externo correspondiente a la alternativa irreversible-Clausius comprendida entre los estados e_s y e'_s . Ahora bien, si para una fuente térmica cualquiera (de la sucesión de fuentes térmicas que se van poniendo en contacto con el sistema S) se cumple $[W_{rev}]_{e_s \rightarrow e'_s} < [W_{irrev}]_{e_s \rightarrow e'_s}$, dado que también se cumple, para todo proceso de trabajo subdividido en dos subprocesos de trabajo, $W_{Pr} = W_{Pr1} + W_{Pr2}$ (ver enunciado legaliforme 13 de la sección 10.1), resulta que se ha de cumplir la siguiente desigualdad:

$$\sum_{i=1}^{i=n} [W_{rev}]_{e_{s_i} \rightarrow e'_{s_i}} < \sum_{i=1}^{i=n} [W_{irrev}]_{e_{s_i} \rightarrow e'_{s_i}}$$

siendo n el número total de contactos térmicos que van sucediéndose uno a uno entre S y una fuente térmica del conjunto prefijado de fuentes térmicas, tanto en lo relativo a la alternativa reversible-Clausius como en lo relativo a la alternativa irreversible-Clausius.

Dada la desigualdad anterior, si se vuelve a recurrir al enunciado legaliforme 13 de la sección 8.1, se concluye que para dos estados prefijados e_{Si} y e_{Sf} que puedan formar parte de un proceso reversible-Clausius se ha de cumplir la siguiente proposición:

Sea que, para todo i , si el contacto térmico i del sistema S en lo relativo al proceso reversible-Clausius se produce entre dos estados termodinámicos e_i y e'_i , entonces el contacto térmico i del sistema S en lo relativo al proceso irreversible-Clausius puede producirse entre dichos estados e_i y e'_i .

Se cumple siempre $W_{rev} < W_{irrev}$, siendo W_{rev} el trabajo externo asociado a la alternativa reversible que transcurre entre los estados e_{Si} y e_{Sf} , y siendo W_{irrev} la alternativa irreversible que transcurre entre los estados e_{Si} y e_{Sf} .

8.3.1.3. 3ª parte de la demostración de la proposición β

Sea un par de estados termodinámicos e_{Si} y e_{Sf} tales que pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} y tales que entre ellos puede haber un proceso que incluya un subproceso de contacto térmico continuado con una sola fuente térmica. En lo relativo a la alternativa irreversible-Clausius, sean e_s y e'_s los estados entre los que se produce un subproceso de contacto térmico continuado con una determinada fuente calorífica, tales que ambos pueden formar parte, o no, de un proceso reversible-Clausius.

Dada la proposición β' (ver sección 8.3.1.) y la definición de proceso adiabático-Clausius ($Q \equiv 0$), se ha de cumplir la siguiente desigualdad para cualquier par de procesos que incluyan un contacto térmico continuado con la misma fuente térmica, tales que uno es reversible-Clausius y el otro es irreversible-Clausius:

$$[Q_{irrev}]_{e_S \rightarrow e'_S} < [Q_{rev}]_{e_{Si} \rightarrow e_{Sf}}$$

Si en vez de hacer referencia a estados e_{Si} y e_{Sf} se hace referencia a estados intermedios e_{intS} y e'_{intS} que formen parte de la alternativa reversible-Clausius a considerar, de la desigualdad anterior se concluye $[Q_{irrev}]_{e_{intS} \rightarrow e'_{intS}} < [Q_{rev}]_{e_{intSi} \rightarrow e_{intSf}}$.

Por otra parte, si de un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ comprendido entre dos estados e_{Si} y e_{Sf} que puedan formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} se obtiene otro simplemente alterando sus subprocesos adiabáticos de manera que se puedan seguir manteniendo como al principio los subprocesos de contacto térmico, por PQW no puede variar el valor de $[W_{irrev}]_{e_{Si} \rightarrow e_{Sf}}$, pues al variar la parte adiabática del proceso dado no varía el calor transferido en los subprocesos que conllevan contacto térmico. Así, puede concluirse que si no se alteran, del proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ dado, los subprocesos de contacto térmico, sigue cumpliéndose $[W_{irrev}]_{e_{Si} \rightarrow e_{Sf}} > [W_{rev}]_{e_{Si} \rightarrow e_{Sf}}$.

Considerando lo acabado de exponer y que $[Q_{irrev}]_{e_{intS} \rightarrow e'_{intS}} < [Q_{rev}]_{e_{intSi} \rightarrow e_{intSf}}$, para todo par de estados (e_{intS} , e'_{intS}), se concluye que se cumple siempre

$$[W_{irrev}]_{e_{Si} \rightarrow e_{Sf}} > [W_{rev}]_{e_{Si} \rightarrow e_{Sf}},$$

si los estados e_{Si} y e_{Sf} pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} , los subprocesos de contacto térmico de la alternativa $\neg \mathbb{P}_{RC}$ pueden estar comprendidos en proceso que conecte dos estados intermedios de la alternativa \mathbb{P}_{RC} , y el número de contactos térmicos continuados es el mismo en ambas alternativas.

8.4. Demostración de la proposición α'

Para demostrar la proposición α' se demuestra previamente, a partir de la proposición β , la siguiente desigualdad, válida en caso de que el sistema S cambie de e_{Si} a e_{Sf} (que pueden formar parte de un proceso reversible-Clausius) conllevando un *continuum* de contactos

térmicos de manera que cualquier subproceso de la alternativa irreversible-Clausius pueda estar entre dos estados cualesquiera de la alternativa reversible-Clausius:

$$\int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} dW_{rev} < \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \bar{d}W_{irrev}$$

Lo primero a considerar para el desarrollo de la demostración de esta desigualdad es que, dado que todos los subprocesos a considerar han de poder estar delimitados por pares de estados termodinámicos que pueden formar parte de un proceso reversible-Clausius (lo cual implica que los subprocesos a considerar son continuos y acotados), es que introducir un conjunto infinito de fuentes térmicas conlleva considerar un *continuum* acotado y topológicamente cerrado de diferentes contactos térmicos.

La metodología aplicada para tratar el caso de un *continuum* de contactos térmicos del sistema S es la misma que la aplicada para tratar la extensión de la relación de equivalencia de transformaciones clausianas a procesos no isotérmicos reversibles-Clausius (ver sección 7.1.2.1.). Esto implica que se ha de introducir el concepto de hipotética y virtual transferencia calorífica uniforme respecto a algún parámetro (el tiempo en principio) desarrollada por contacto térmico del sistema S con una determinada fuente térmica tal que cuando se alcanza un determinado estado termodinámico seguidamente el sistema evoluciona como de *facto ocurre* cuando alcanza el mismo.

Por el PQW, de la desigualdad $\int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} dW_{rev} < \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \bar{d}W_{irrev}$ se deduce la desigualdad

$$\int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \bar{d}Q_{rev} > \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \bar{d}Q_{irrev},$$

que será válida, dadas las condiciones es que es válida la anterior desigualdad, cuando el sistema S cambie de e_{Si} a e_{Sf} conllevando un *continuum* de contactos térmicos de manera que cualquier subproceso de la alternativa irreversible-Clausius pueda estar entre dos estados cualesquiera de la alternativa reversible-Clausius.

8.5. Enunciado entrópico generalizado de la 2ª Ley de la Termodinámica

El enunciado que se considera ahora corresponde a la siguiente desigualdad:

$$[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} > \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{\bar{d}Q_{irrev}}{T}$$

En esta memoria doctoral se precisa que con esta desigualdad implícitamente se hace referencia a dos procesos, uno reversible-Clausius y otro irreversible-Clausius, tales que cualquier subproceso del proceso irreversible-Clausius puede formar parte de un proceso delimitado por dos estados pertenecientes al proceso reversible-Clausius; además, se ha de señalar que el término T (o mejor dicho, $T(e_S)$) no es la temperatura absoluta del sistema S cuando está en el estado e_S (de hecho, no se puede asegurar si al estado e_S le corresponde una determinada temperatura absoluta), sino a la temperatura de la fuente térmica que está en contacto con el sistema S cuando éste está en el estado e_S .

Dicha desigualdad se demuestra más adelante.

De dicho enunciado se deduce, considerando que $[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} = \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{\bar{d}Q_{rev}}{T}$, que cuando un proceso es adiabático-Clausius (comprendido entre dos estados que pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC}), o bien $[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} = 0$ o bien $[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} > 0$. En efecto, si un proceso comprendido entre dos estados e_{Si} y e_{Sf} (que puedan formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC}) es adiabático-Clausius, o bien es \mathbb{P}_{RC} o bien es $\neg \mathbb{P}_{RC}$. Si es \mathbb{P}_{RC} , dado que la entropía S es función de estado, se deduce que $\int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{\bar{d}Q_{rev}}{T} = 0$, puesto que ser reversible-Clausius implica que no hay transferencia neta calorífica reversible-Clausius. Por el contrario, si el proceso adiabático es irreversible-Clausius, $\int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{\bar{d}Q_{irrev}}{T} = 0$, ya que la transferencia calorífica neta irreversible es nula. Pero entonces, por $[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} > \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{\bar{d}Q_{irrev}}{T}$, se concluye

que $[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} > 0$ en todo proceso adiabático irreversible-Clausius tal que todo subproceso del mismo pueda estar incluido en un proceso comprendido entre e_{Sf} y e_{Si} .

Así, finalmente se deduce el enunciado entrópico típico de la 2ª Ley de la Termodinámica relativo a los procesos adiabáticos que transcurren entre estados termodinámicos que pueden formar parte de procesos \mathbb{P}_{RC} :

$$[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \geq 0$$

Demostración del enunciado entrópico generalizado de la 2ª Ley de la Termodinámica

En la sección 8.3.1. se demostró que dados dos estados e_{Si} y e_{Sf} (que puedan formar parte de un proceso reversible-Clausius), y dado un proceso reversible-Clausius que transcurre entre ambos estados termodinámicos que sólo conlleva contacto térmico con una determinada fuente térmica cualquiera, y dada una alternativa irreversible-Clausius que transcurra entre e_{Si} y e_{Sf} tal que es adiabática-Clausius, o bien conlleva contacto térmico con la misma fuente térmica, se cumple siempre

$$Q_{rev} > Q_{irrev}.$$

De la desigualdad $Q_{rev} > Q_{irrev}$ se deduce la desigualdad $\frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$, donde T es la temperatura absoluta de la fuente térmica que ‘actúa’ en la alternativa reversible-Clausius (que resulta ser la misma fuente térmica que la de la alternativa irreversible-Clausius cuando ésta no es adiabática). Al igual que la desigualdad $Q_{rev} > Q_{irrev}$, la desigualdad $\frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$ está establecida haciendo referencia a dos alternativas, una reversible-Clausius y la otra irreversible-Clausius, tales que que transcurren entre los dos estados e_{Si} y e_{Sf} .

De manera similar a la expuesta en la sección 10.3.2. puede demostrarse que si un proceso reversible-Clausius desarrollado entre dos estados e_{Si} y e_{Sf} conlleva n contactos térmicos sucesivos, se cumple $\sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{Q_{rev\ i}}{T_i} \right]_{e_{Si} \rightarrow e'_{Si}} > \sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{Q_{irrev\ i}}{T_i} \right]_{e_{Si} \rightarrow e'_{Si}}$, en donde e_{Si} y e'_{Si} son dos estados de la alternativa reversible entre los que se producen tanto el contacto i de la alternativa reversible-Clausius como el contacto i de la alternativa irreversible-Clausius, n es el número total de contactos térmicos que van sucediéndose uno a uno entre S y una fuente térmica del conjunto prefijado de fuentes térmicas, tanto en lo relativo a la alternativa reversible-Clausius como en lo relativo a la alternativa irreversible-Clausius, y T_i es la temperatura absoluta de la fuente térmica asociada al contacto térmico i .

Efectuando un análisis similar al de la sección 10.3.3. se llega a la conclusión de que se cumple la siguiente desigualdad:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{Q_{rev\ i}}{T_i} \right]_{e_{S\ rev\ i} \rightarrow e'_{S\ rev\ i}} > \sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{Q_{irrev\ i}}{T_i} \right]_{e_{S\ irrev\ i} \rightarrow e'_{S\ irrev\ i}},$$

Donde $e_{S\ rev\ i}$ y $e'_{S\ rev\ i}$ son los estados de la alternativa reversible-Clausius entre los que se produce el contacto térmico i , mientras que $e_{S\ irrev\ i}$ y $e'_{S\ irrev\ i}$ son los estados de la alternativa irreversible-Clausius entre los que se produce el contacto i , de manera que el subproceso de esta alternativa asociado al contacto térmico i pertenece a un proceso que conecta los estados $e_{S\ rev\ i}$ y $e'_{S\ rev\ i}$.

Lo que viene ahora concierne al caso en que el conjunto de fuentes térmicas conllevado en el desarrollo de la alternativa reversible-Clausius es infinito. Lo primero a considerar para este caso es que, dado que todos los subprocesos a considerar han de poder estar delimitados por pares de estados termodinámicos que pueden formar parte de un proceso reversible-Clausius (lo cual implica que los subprocesos a considerar son continuos y acotados), es que introducir un conjunto infinito de fuentes térmicas conlleva considerar

un *continuum* acotado y topológicamente cerrado de diferentes contactos térmicos entre el sistema termodinámico S_i y las diferentes fuentes térmicas.

La metodología aplicada para tratar el caso de un *continuum* de contactos térmicos es la misma que la aplicada para tratar la extensión de la relación de equivalencia de transformaciones clausianas a procesos no isotérmicos reversibles-Clausius (ver sección 7.1.2.1). Esto implica que se ha de introducir el concepto de hipotética y virtual transferencia calorífica uniforme respecto a algún parámetro (el tiempo en principio) desarrollada por contacto térmico del sistema S con una determinada fuente térmica tal que cuando se alcanza un determinado estado termodinámico seguidamente el sistema evoluciona como de *facto ocurre* cuando alcanza el mismo. Esta metodología implica la

introducción de cocientes $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ que se caracterizan precisamente por la invariabilidad de su valor en dichos procesos uniformes virtuales.

Lo expuesto en el anterior párrafo implica, dada la metodología a aplicar (la de la sección 9.1.2.1. y siguientes del capítulo 9) que ahora se ha de considerar, en principio, el calor transferido Q como función del tiempo ($Q(t)$). Los períodos temporales asociados a ambas alternativas de procesos no han de ser necesariamente iguales, pero en cualquier caso lo esencial es que ahora se han de comparar los elementos de dos series de Cauchy aplicando la antedicha desigualdad

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{Q_{rev\ i}}{T_i} \right]_{e_{S_{rev\ i}} \rightarrow e'_{S_{rev\ i}}} > \sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{Q_{irrev\ i}}{T_i} \right]_{e_{S_{irrev\ i}} \rightarrow e'_{S_{irrev\ i}}},$$

para llegar a la desigualdad $\int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{dQ_{rev}}{T} > \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{dQ_{irrev}}{T}$, la cual, aplicando la regla de substitución, deriva en la desigualdad $[\Delta S]_{e_{Si}}^{e_{Sf}} > \int_{e_{Si}}^{e_{Sf}} \frac{dQ_{irrev}}{T}$.

EXTENSIÓN DE LA TERMODINÁMICA CLAUSIANA

En la termodinámica clausiana todo lo relacionado con la *1ª Ley de la Termodinámica* es válido tanto para procesos \mathbb{P}_{RC} como para procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$; sin embargo, no puede decirse lo mismo respecto a la versión entrópica de la *2ª Ley de la Termodinámica* de la termodinámica clausiana, ya que en el contexto clausiano el concepto entrópico sólo es aplicable para procesos que conecten estados termodinámicos que puedan formar parte de procesos \mathbb{P}_{RC} . O sea, aunque la termodinámica clausiana haga referencia tanto a procesos \mathbb{P}_{RC} como a procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$, el contenido físico de la termodinámica está asociado a todos los procesos \mathbb{P}_{RC} pero no a todos los procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$. Así es porque la termodinámica clausiana no hace referencia a procesos comprendidos entre estados termodinámicos que no puedan formar parte de procesos \mathbb{P}_{RC} , y porque tampoco establece un criterio general para saber si dos transformaciones clausianas asociadas a procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$ son o no equivalentes.

Así, en principio una extensión de la termodinámica clausiana debería conllevar, como objetivo a conseguir, la introducción de más postulados empíricos asociados a los procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$. Ahora bien, ¿qué significa propiamente realizar una extensión de la termodinámica clausiana? Esta pregunta se ha de realizar en realidad en un metacontexto (en relación a la termodinámica clausiana), ya que las dilucidaciones a realizar han de ser comparativas (en un contexto más general) de la termodinámica clausiana con otras. Por tanto, ésta es la pregunta a responder de entrada:

¿Qué conlleva inherentemente realizar una extensión de una termodinámica dada?

En la sección 1.4.1.6. de la parte 2 hay una respuesta a esta pregunta, desarrollada desde un punto de vista lógico-epistemológico, pero ahora se adelanta una respuesta en la que se aplican las conclusiones presentadas al respecto en dicha sección.

La termodinámica clausiana es resultado de intentar satisfacer, basándose en la tecnociencia de las máquinas térmicas, el objetivo de construir una ciencia propia del método científico en Física; de hecho, los conceptos básicos de la termodinámica de Clausius estén contruidos en base a lo experimentable activando máquinas térmicas. Con la obra de Clausius la Termodinámica se convirtió plenamente en una disciplina de la Física basada en conceptos plenamente físicos.

Para llegar en este ensayo al contenido físico de la termodinámica de Clausius se ha aplicado una determinada serie de recursos lógicos y una serie de recursos matemáticos. Pero es sabido que Clausius no llegó a agotar, en lo relativo a establecer inferencias lógico-empíricas en función de sus objetivos, ni todos los recursos lógicos ni todos los recursos matemáticos. Así, en 1ª instancia, una extensión de la termodinámica de Clausius sería resultado de aplicar nuevos conceptos derivados lógico-conceptualmente de los conceptos originarios clausianos, de manera que aumenten las posibilidades de incrementar el contenido empírico de la Termodinámica.

Como sugirió Truesdell, Clausius explotó poco las técnicas del cálculo diferencial e integral. De hecho, Clausius no las aplicó suficientemente las técnicas del cálculo diferencial e integral de su época, lo cual implica que, desde un punto de vista lógico-conceptual, no tuvo presente ni la enunciación de conceptos con condicionales contrafácticos ni la idea de clases cocientes de sucesiones de Cauchy (y similares). Esto debe tener importancia teórica en lo concerniente a la extensión del contenido físico de la termodinámica clausiana en pos de introducir nuevas leyes de contenido empírico.

En contraste con la termodinámica originaria de Clausius está el caso de la Mecánica Clásica. La *2ª Ley de la Mecánica Newtoniana* (la más importante de las leyes de la Mecánica Clásica desde el punto de vista predictivo) no puede ni concebirse en el ámbito

experimental si no es en el contexto de las velocidades instantáneas y las aceleraciones instantáneas, que desde el punto de vista matemático requiere definir conceptos físicos en el contexto del cálculo diferencial, y desde el punto de vista lógico-conceptual definir conceptos empleando enunciados condicionales contrafácticos.

Así, en pos de que la termodinámica de Clausius alcance una potencia comparable a la Mecánica Clásica, lo 1º a hacer en principio al respecto es derivar, de los conceptos clausianos básicos, conceptos termodinámicos cuyos *definiens* incluyan condicionales contrafácticos. De esta manera se da un primer paso para aumentar la potencia de los conceptos fundamentales de la termodinámica de Clausius.

9.1. Extensión de conceptos termodinámicos clausianos con condicionales contrafácticos en el marco de las clases cocientes de sucesiones de Cauchy

En la extensión de los conceptos termodinámicos de Clausius se han de considerar de entrada ciertos conceptos no propiamente termodinámicos pero inherentemente vinculados a dicha termodinámica, como es el caso del concepto de masa como cantidad de materia (un concepto heredado de la química).

9.1.1. ► En relación al concepto de masa ◀

Para derivar una extensión conceptual del concepto de masa como cantidad de materia empleando condicionales contrafácticos se introduce el concepto de densidad de materia en un punto del cuerpo del sistema ($\rho(P)$).

Para introducir dicho concepto se considera de entrada el siguiente tipo de gráfica, en la que en el eje de ordenadas figura la masa m que se va obteniendo restándole progresivamente, a la de un cuerpo dado de masa M , la masa del volumen que ocupa un cubo menguante situado en torno a un punto P dado del cuerpo.

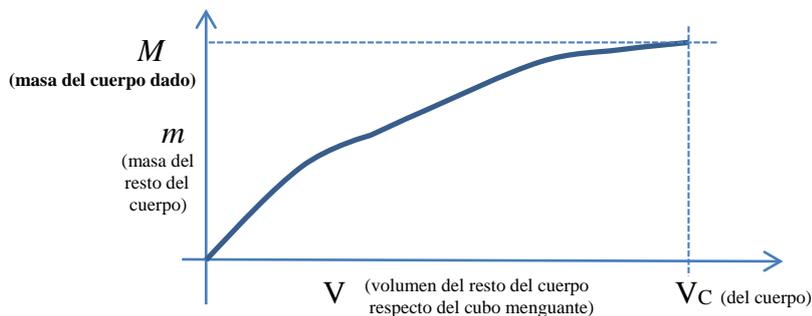


Figura 7

Notas relativa a la figura 7: el 1º volumen a considerar en torno al punto P (caso $V = 0$) no es un cubo en principio, es el propio cuerpo dado; obsérvese que la función $m(V)$ es monótona creciente (algo que puede deducirse del hecho de que tanto m como V son funciones positivas y extensivas).

$\rho(P)$, densidad másica en el punto P considerado, desde el punto de vista geométrico es precisamente la pendiente de la recta tangente a la curva de la gráfica de $m(V)$ que pasa por el punto (M, V_C) . Conceptualmente, $\rho(P)$ es el valor $\Delta m / \Delta V$ que habría después de darse $V = V_C$ si después de darse $V = V_C$ fuese posible aumentar el volumen V restante del cuerpo de manera que no variase $\Delta m / \Delta V$ (respecto a V) y fuese la que efectivamente es la evolución de $m(V)$ antes de darse $V = V_C$.

Puede inducirse empíricamente que si en vez de emplear un cubo se empleara otra figura tridimensional, o incluso una concatenación de varios tipos de figuras tridimensionales, el resultado para $\rho(P)$ sería el mismo.

Dado en qué consiste cada valor de una función $\rho(P)$ asociada a un determinado sistema termodinámico, cada valor del recorrido de la función ρ es un valor asociado a un enunciado condicional contrafáctico a su vez asociado a algún punto P de los ocupados por el sistema termodinámico. En vista de la naturaleza de estos enunciados contrafácticos, se puede aplicar entonces la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo*¹³³ para llegar a la conclusión de que se ha de cumplir la siguiente igualdad: $M = \int_{S_i} \rho dV$ (teniendo presente que cuando la masa de un cuerpo

termodinámico está distribuida de tal manera que es describible como espectro finito de condicionales contrafácticos, entonces se puede calcular como suma finita de masas cúbicas uniformes de una partición en cubos (del sistema termodinámico dado).

Entrando en detalles sobre dicha igualdad, así puede obtenerse el valor de M :

Se divide primero el dominio volúmico del sistema con un conjunto finito de dominios cúbicos parciales (o subdominios). A continuación, se va disminuyendo el tamaño de cada cubo, a la vez que se va produciendo, al ir disminuyendo los tamaños cúbicos, una sucesión infinita de conjuntos finitos de cubos. De esta manera se puede ir obteniendo, para cada punto P del sistema, una función $m(V)$ del tipo representado en la figura anterior (figura 7). De estas funciones $m(V)$ asociadas a los diferentes puntos P del sistema, se determinan los valores $\rho(P)$ determinando las respectivas pendientes, en relación a las diferentes funciones $m(V)$, en los puntos (V_c, M) de estas funciones $m(V)$.

9.1.2. ► En relación al concepto de temperatura absoluta T ◄

A pesar de que tanto la densidad másica como la temperatura en un punto sean magnitudes intensivas, la introducción del concepto de temperatura absoluta T en un punto ($T(P)$) no es similar a la del concepto de densidad másica en un punto ($\rho(P)$).

Para lo que sigue es importante destacar que, en el capítulo 5 de la parte 1, se expuso que para que un sistema termodinámico tenga una temperatura T absoluta determinada no es necesario que esté en equilibrio térmico (lo cual implica que no es necesario que tenga la misma temperatura empírica en cualquier parte suya). Así, puede ocurrir que un sistema termodinámico tenga una determinada temperatura absoluta T pero diferentes temperaturas absolutas en lo relativo a sus partes. Lo que sigue sobre la temperatura absoluta T en un punto parte del concepto de temperatura absoluta T de un sistema más allá del dominio de los sistemas en equilibrio térmico (para más detalles de este concepto de temperatura absoluta ver la sección 9.2. de este capítulo). Así, hay una diferencia sustancial a tener en cuenta entre la T clausiana en un punto y la T gibbsiana en un punto, puesto que el concepto gibbsiano de temperatura absoluta (ver capítulo 1 de la parte 3) tiene premisas de partida diferentes a las del concepto de temperatura absoluta clausiana.

Conceptualmente, para determinar T en un punto se ha de proceder así:

9.1.2.1. Procedimiento conceptual para determinar T en un punto P ($T(P)$)

Se considera el conjunto de las sucesiones $\{T_i^j\}$ asociadas a un punto P dado del sistema, cada una conseguida según el siguiente procedimiento:

Para determinar una sucesión j se considera inicialmente un cubo que abarque el sistema termodinámico. Se determina la temperatura absoluta T correspondiente a dicho cubo. Seguidamente se reduce el tamaño del cubo con la condición de que abarque el punto P a considerar; a continuación se determina la temperatura absoluta T_1^j de este nuevo cubo. Seguidamente se realiza lo mismo determinando una 2ª temperatura absoluta

¹³³ La interpretación seguida aquí del *Teorema Fundamental del Cálculo* está introducida en la sección 7.1.2.1. de la parte 1 de este ensayo.

T_2^j para un cubo 2 reducido, y también en torno al mismo punto P . De esta manera, se va construyendo una sucesión $\{T_i^j\}$ asociada al punto P a considerar.

Seguidamente se introduce la hipótesis de que todas las sucesiones $\{T_i^j\}$ conseguidas según lo expuesto son empíricamente de Cauchy, que es una hipótesis que se cumple experimentalmente (por lo que podría ser presentada en calidad de axioma para extender la termodinámica de Clausius). Así, se puede conseguir experimentalmente una infinidad de sucesiones de Cauchy del mismo tipo, todas en relación a cubos en torno a un mismo punto P . A continuación se introduce una 2ª hipótesis, que es que todas las sucesiones $\{T_i^j\}$ para un punto P cualquiera estarán relacionadas por la relación de equivalencia \approx propia del dominio de las sucesiones de Cauchy. Siguiendo el criterio de la construcción de Cantor de los números reales \mathbb{R} , resulta que el valor de la temperatura absoluta $T(P)$ de un punto P es precisamente la clase cociente de sucesiones de Cauchy que se obtienen reduciendo el tamaño de un cubo que abarque el punto P dado a considerar.

9.1.2.2. Observaciones sobre el concepto de T en un punto P ($T(P)$)

A destacar que la extensión del concepto de temperatura absoluta T no conlleva enunciados condicionales contrafácticos, pero sí la aplicación de uno de los otros metaconceptos que no consideró Clausius: las clases cociente de sucesiones de Cauchy.

Dado que la temperatura absoluta T de un sistema termodinámico se determina a partir del estado termodinámico del mismo, y dado que los estados termodinámicos e varían en el tiempo t , desde un punto de vista lógico-conceptual se puede lícitamente derivar la idea de T como función del tiempo ($T(t)$). Ahora bien, ¿puede considerarse que la función $T(t)$ es siempre una función continua del tiempo? La respuesta es sí a pesar de que el sistema pueda pasar por un estado que no pueda estar en proceso reversible-Clausius, si se considera la exposición del concepto de T del capítulo 5 de la 1ª parte. En consecuencia, también puede hablarse lícitamente, en principio, de una temperatura absoluta T en un punto de un sistema termodinámico y en un instante ($T(P,t)$), siempre y cuando sean correctas tanto las hipótesis empíricas introducidas para aplicar el concepto de sucesión de Cauchy (implicadas en la introducción del concepto de temperatura absoluta en un punto $T(P)$) como la hipótesis de que T es función continua del tiempo t .

9.1.3. ► En relación al concepto de entropía S ◀

Para derivar una extensión conceptual del concepto de entropía clausiana S empleando condicionales contrafácticos, se introduce el concepto de densidad volúmica de entropía S ($\frac{dS}{dV} = s(P)$) para un punto P , cuyo valor se determina considerando el mismo estado de referencia e_r que se utiliza para determinar el valor de la entropía S del sistema. Para introducir dicho concepto se considera el siguiente tipo de gráfica, en la que en el eje de ordenadas figura la entropía S_{rest} correspondiente al cuerpo que se obtiene restándole a la del cuerpo dado C (del sistema) la materia de una parte del mismo correspondiente al volumen que ocupa un cubo en torno a un punto P dado de C , cubo que progresivamente va disminuyendo (a la vez que el volumen restante del cuerpo va aumentando).

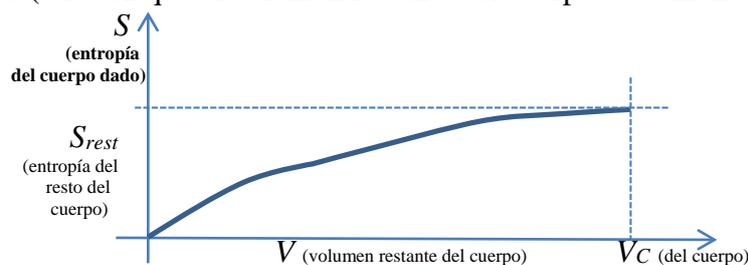


Figura 8

Obsérvese que la función $S_{rest}(V)$ es monótona creciente (algo que puede deducirse del hecho de que tanto S_{rest} como V son funciones extensivas).

$s(P)$, densidad entrópica en el punto P considerado, desde el punto de vista geométrico es la pendiente de la curva de $S_{rest}(V)$ para el punto (S, V_C) de la curva de la gráfica asociada al punto P a considerar. Ahora bien, conceptualmente $s(P)$ responde a la siguiente definición:

Definición de $s(P)$:

$s(P)$ es el valor de $\Delta S_{rest}/\Delta V$ que habría después de producirse $V = V_C$ si después de producirse $V = V_C$ fuese posible aumentar el volumen V restante del cuerpo de manera que $\Delta S_{rest}/\Delta V$ no variase con V y la evolución de estados del cubo menguante en tonor a P antes de darse $V = V_C$ fuese la que efectivamente es.

■ Respecto a esta definición es esencial considerar que sólo puede tener sentido si empíricamente siempre es posible aumentar el volumen del sistema entero, después de haber pasado por los valores que *de facto* le corresponden de S_{rest} antes del caso $V = V_C$, de tal manera que se cumpla $\Delta S_{rest}/\Delta V = \text{cte}$ con un determinado valor de $\Delta S_{rest}/\Delta V$ que existe y no otro. Es decir, en principio no es lógicamente necesario que pueda hablarse de una densidad entrópica; no obstante, puede hablarse de una densidad entrópica al menos en parte de los sistemas termodinámicos estudiados comúnmente.

También es de notar que hay una sutil diferencia a considerar entre el concepto de densidad entrópica y el concepto de densidad volúmica dada en la sección 9.1.1: en la definición del concepto de densidad entrópica está implicado el concepto de estado termodinámico, algo que no pasa con la definición de densidad volúmica presentada (aunque sí pasa con el concepto de temperatura absoluta en un punto $(T(P))$). Esta sutileza es importante a la hora de introducir el concepto de densidad entrópica en sistemas cuyo estado no puede formar parte de un proceso reversible-Clausius.

Por otra parte, también es clave destacar que la densidad entrópica $s(P)$ en un punto P es una magnitud intensiva que no está asociada a un volumen pero sí asociada directamente a magnitudes intensivas como son la temperatura absoluta en punto $T(P)$ y la presión en un punto P : en el caso de un gas ideal, $s = f(T, p)$. Esto es, a los puntos de un sistema no les corresponden estados termodinámicos entre cuyos parámetros estén incluidos los extensivos, como la masa, el volumen, la entropía, etc., pero sí les corresponden estados termodinámicos determinados exclusivamente con parámetros intensivos. En realidad, tiene sentido empírico hablar de estados termodinámicos exclusivamente determinados con parámetros intensivos. Y esto implica a su vez que cualquier estado puntual (asociado a un punto P) no es exclusivo ni del punto P ni del sistema considerado, es decir, puede presentarse en principio en cualquier otro punto de cualquier otro sistema.

Puede argumentarse que si en vez de emplear un cubo para construir una gráfica tal se empleara cualquier otra figura de 3 dimensiones, o incluso una concatenación de varios tipos de figuras tridimensionales, el resultado para $s(P)$ sería el mismo.

Así, dado un sistema termodinámico para el que tenga sentido hablar de una densidad entrópica, a cada valor del recorrido de la función $s(P)$ se le puede asociar un enunciado condicional contrafáctico, cada uno a su vez asociado a un punto P ocupado por el sistema termodinámico. Se puede aplicar entonces la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo* para llegar a la conclusión de que se ha de cumplir la siguiente igualdad:

$S = \int_{S_i} s dV$ (teniendo presente que cuando la entropía S de un cuerpo

termodinámico está distribuida de tal manera que es describable como espectro finito de condicionales contrafácticos, entonces se puede calcular como suma finita de términos S_j correspondientes a cubos tales que S está uniformemente distribuida).

Entrando en detalles en relación a dicha igualdad, resulta que puede obtenerse el valor de S de la siguiente manera:

Se divide primero el dominio volúmico del sistema con un conjunto finito de subdominios cúbicos parciales. A continuación, se va disminuyendo el tamaño de cada cubo, a la vez que se va produciendo, al ir disminuyendo los tamaños cúbicos, una sucesión infinita de conjuntos finitos de cubos. De esta manera se puede ir obteniendo, para cada punto P del sistema, una función $S_{rest}(V)$ del tipo representado en la figura anterior (figura 8). Dada cada una de estas funciones $S_{rest}(V)$ asociadas a los diferentes puntos P del dominio volúmico ocupado por el sistema, se determinan los valores $s(P)$ determinando las respectivas pendientes, en relación a las diferentes funciones $S_{rest}(V)$, en los puntos (V_C, S) de estas funciones $S_{rest}(V)$.

Considerando lo anterior resulta que puede aprovecharse la implementación efectuada de metaconceptos para aumentar el dominios de estados macroscópicos que puedan considerarse en el contexto de las ideas subyacentes de Clausius. En efecto, aunque un sistema en su conjunto no tenga un estado que pueda formar parte de un proceso reversible-Clausius (caso que no puede ser abordado en la termodinámica clausiana originaria no extendida), en principio puede que una sucesión de conjuntos de progresivamente menguantes dominios parciales cúbicos (del sistema a considerar) se ‘aproxime’ a un conjunto de dominios parciales cúbicos cada uno en un estado que pueda formar parte de un proceso reversible-Clausius¹³⁴. Es decir, afirmado con más precisión, puede que el estado de un cubo menguante en torno a un punto P se aproxime a un estado puntual (es decir, estado propio de un punto) tal que sus parámetros observacionales sean todos propios de un estado puntual asociado realmente a un sistema con un estado termodinámico que pueda formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} . Asentado esto, en principio puede introducirse una densidad entrópica $s^*(P)$ en sistemas termodinámicos que aunque no estén en estado que pueda formar parte de un proceso reversible-Clausius sí satisfagan dicha posibilidad (o hipótesis), lo que implica que pueden obtenerse enunciados legaliformes empíricos no presentes en la termodinámica clausiana originaria. Sea $e(P_V)$ el estado puntual termodinámico hacia el que tiende un cubo cada vez más reducido en torno a un punto P_V de un sistema S_i que está en un estado que no puede formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} . Si este estado $e(P_V)$ es el mismo hacia el que tiende un cubo cada vez más reducido en torno a P_V cuando S_i está en un estado que puede formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} , entonces a cada punto P se le asignar un valor $s^*(P_V)$ tal que $s^*(P_V) = s(P_V)$, siendo $s(P_V)$ la densidad entrópica en P_V determinada para S_i .

El significado empírico de $s^*(P_V)$ no es exactamente el mismo que el significado empírico de $s(P_V)$, puesto que $s^*(P_V)$ no se obtiene de la misma manera que $s(P_V)$. $s^*(P_V)$ es una magnitud derivada de $s(P_V)$ que se obtiene por extensión por ley natural. En definitiva, $s^*(P_V)$ es el valor de densidad entrópica que tendría el sistema en P_V si el estado puntual observacional en P_V fuese estado puntual de un sistema en un estado termodinámico que pudiese formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} .

Para precisar en qué consiste una diferencia de estados termodinámicos en el contexto de las sucesiones de Cauchy a considerar, considerar el concepto de estado en su versión general, tal y como es implementado, por ejemplo, en el capítulo 2 de la 1ª parte, o con más detalle, al principio del capítulo 1 de la parte 2; es decir, considerar lo que espaciotemporalmente conlleva un determinado estado cualquiera de los sistemas macroscópicos a tener en cuenta cuando interactúan con otros sistemas.

¹³⁴Como señaló Truesdell en *Rational Thermodynamics*, esta posibilidad (que suele ser denominada con la palabra “hipótesis”) fue introducida en Termodinámica por el filósofo de la ciencia Duhem. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

Dadas las densidades entrópicas $s^*(P_V)$, puede entonces introducirse un concepto de entropía S^* asociada a la distribución de $s^*(P_V)$ de dichos hipotéticos sistemas en estados que no pueden formar parte de procesos \mathfrak{P}_{RC} , mediante una metrización derivada por ley natural (sobre dicho tipo de metrización, ver sección 1.4.1.5. de la 2ª parte). En efecto, dado que S es una magnitud extensiva generada por metrización derivada por ley natural se llega a la siguiente definición:

$$S^* \equiv \int s^*(P_V) \cdot dV.$$

La magnitud S^* cumple las mismas leyes que la entropía clausiana S . Sea S la entropía de un sistema Si en un estado que pueda formar parte de un proceso \mathfrak{P}_{RC} , y que tiene una determinada distribución de densidad entrópica $s(P)$; sea S^* la entropía de un sistema Si^* en un estado que no pueda formar parte de un proceso \mathfrak{P}_{RC} , y que tiene una determinada distribución de densidad entrópica $s^*(P)$. En tal caso se cumplirá $s(P) = s^*(P)$. En consecuencia, dada la fórmula de S^* , en tal caso $S = S^*$. Por tanto, dado que $\Delta S \geq 0$ en todo proceso adiabático-Clausius que conecte dos estados que puedan formar parte de un proceso \mathfrak{P}_{RC} , se cumplirá $\Delta S^* \geq 0$ en todo proceso adiabático-Clausius que conecte estados e_i y e_f que no puedan formar parte de un proceso \mathfrak{P}_{RC} siempre y cuando la distribución de densidad entrópica $s^*(P)$ asociada a S^* sea propia de sistemas que cumple la susodicha hipótesis.

Es de señalar que Truesdell introdujo una densidad entrópica másica afín a la densidad entrópica introducida aquí (que es volúmica). A esta densidad entrópica másica la denominó *calórica*¹³⁵ (mientras que comúnmente se denomina *entropía específica*). Por lo que comenta Truesdell de su *calórica* en *Termodinámica racional*, se infiere que él pensaba que puede determinarse para todo estado termodinámico de un sistema termodinámico, lo cual no deja de ser una hipótesis.

En lo que respecta a Prigogine¹³⁶, éste introdujo un concepto de entropía S_{Prig} que implícitamente corresponde a la entropía S^* (que Prigogine consideraba por su parte como equivalente al de S_{Gibbs}) introducida aquí para estados que no pueden formar parte de un proceso \mathfrak{P}_{RC} pero que pueden considerarse como ‘yuxtaposición’ de estados que pueden estar en proceso \mathfrak{P}_{RC} . Como ocurre con la S de Truesdell, Prigogine entiende que su entropía S_{Prig} puede determinarse para cualquier estado termodinámico posible.

9.1.4. ► En relación a la transferencia calorífica ◀

9.1.4.1. Transferencia calorífica por unidad de área

Para derivar una extensión conceptual del concepto de transferencia calorífica empleando condicionales contrafácticos, se introducen los conceptos de densidad superficial de transferencia calorífica q_s ($\frac{dQ}{dS} = q_s(P)$), y el de densidad volúmica de

transferencia calorífica q_v ($\frac{dQ}{dV} = q_v(P)$) para un punto P .

9.1.4.1.1 Transferencia calorífica por unidad de área en proceso termodinámico

La transferencia calorífica por unidad de área es un concepto métrico derivado del concepto de Q_s , siendo Q_s el calor transferido entre sistema y entorno por contacto entre las superficies de ambos (esto es, $Q_s = 0$ si entre sistema y entorno hubiese transferencia calorífica no habiendo contacto entre las superficies de ambos).

¹³⁵Ver igualdad 2.21 de *Rational Thermodynamics* (de Truesdell). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

¹³⁶Ver *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía). En dicha obra Prigogine introduce el concepto de *producción de entropía*, que es el ΔS_{Prig} causado por las interacciones internas entre las partes del sistema dado. La producción de entropía de Prigogine es, así, $\Delta S_{Prig.inter}$.

Sea un proceso termodinámico Pr cualquiera. Para introducir dicho concepto, de entrada se consideran, para cada punto P_S de la superficie del cuerpo del sistema, un conjunto de superficies en torno a P_S monótonamente cada vez más reducidas, tal que a través de una cualquiera de dichas superficies se produce por contacto una transferencia calorífica. A cada una de estas superficies S (ahora se denominan S) se asigna un valor S_{rest} tal que $S_{rest} = S_{uC} - S$ (con S_{uC} la superficie de todo el cuerpo). Los valores de S_{rest} constituyen los valores del eje de abscisas de la gráfica que sigue (figura 9) correspondiente a un punto P_S dado.

La 1ª superficie a considerar en torno al punto P_S dado es la propia superficie del cuerpo dado. Seguidamente, se construye una gráfica del mismo tipo al que pertenece la que sigue (figura 9), en la que en el eje de ordenadas figura $Q_{S_{rest}}$, que es el calor transferido sistema-entorno por contacto superficial a través de la superficie restante del cuerpo respecto de la superficie correspondiente en torno a P_V (los valores de superficie restante S_{rest} son los presentes en el eje de abscisas).

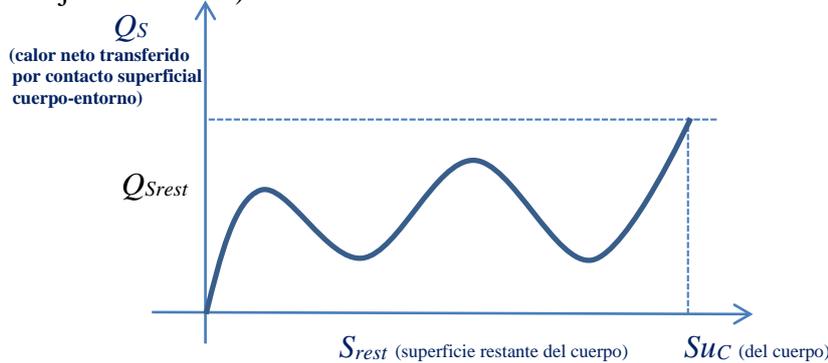


Figura 9

Obsérvese que la función $Q_{S_{rest}}(S_{rest})$ no es necesariamente monótona creciente o decreciente (aunque sí pueda serlo).

$q_S(P_S)$, densidad superficial de transferencia calorífica en Pr para un punto P_S de la superficie del cuerpo del sistema considerado, es la pendiente de la curva de $Q_{S_{rest}}(S_{rest})$ para el punto (Q_S, S_{uC}) de la curva de la gráfica asociada al punto P_S a considerar. Es decir, $q_S(P_S)$ (para un punto P_S del cuerpo del sistema dado) es el valor de $\frac{\Delta Q_{S_{rest}}(S_{rest})}{\Delta S_{rest}}$ que habría después de producirse $S_{rest} = S_{uC}$ si después de producirse el caso $S_{rest} = S_{uC}$ no variase $\Delta Q_{S_{rest}}/\Delta S_{rest}$ (respecto de S_{rest}) y la evolución de $Q_{S_{rest}}(S_{rest})$ antes de darse el caso $S_{rest} = S_{uC}$ fuese la que efectivamente es antes de darse $S_{rest} = S_{uC}$.

Puede comprobarse empíricamente que puede emplearse cualquier tipo de superficie menguante (en torno al punto P_S a considerar) incluida en la superficie del cuerpo del sistema para construir una gráfica tal: el resultado para $q_S(P_S)$ sería el mismo.

Así, dado un sistema termodinámico, para cada valor del recorrido de la función $q_S(P_S)$ puede introducirse un enunciado condicional contrafáctico, cada uno asociado a un punto P_S de la superficie del sistema termodinámico. Se puede aplicar entonces la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo* para llegar a la conclusión de que se ha de cumplir la siguiente igualdad: $Q_S = \int_{Si} q_S dS_{rest}$ (en relación al proceso Pr dado),

teniendo presente que si el valor Q_S de un cuerpo termodinámico está distribuido de tal manera que es describible como espectro finito de condicionales contrafácticos, entonces Q_S es calculable con suma finita de términos Q_{S_j} correspondientes a subsuperficies de la superficie del cuerpo tales que Q_S está uniformemente distribuida.

Entrando en detalles en relación a dicha igualdad, puede obtenerse el valor de Q_S así:

Se divide inicialmente la superficie del sistema termodinámico empleando un conjunto finito de subdominios sobre la superficie del cuerpo. A continuación, se va disminuyendo el tamaño de cada subdominio, a la vez que se va produciendo, a cada paso de disminución de tamaño de subdominios, una sucesión infinita de conjuntos de subdominios finitos en la superficie del cuerpo del sistema. De esta manera se va consiguiendo para cada punto de la superficie del sistema termodinámico una función del tipo representado en la figura anterior (figura 19). Dada cada una de estas funciones, se determinan los valores $q_S(P_S)$ determinando las respectivas tendencias de las pendientes de sendas funciones $Q_{S_{rest}}(S_{rest})$ de los puntos P_S (a medida que las respectivas superficies de subdominio en torno a los puntos P_S menguan).

$q_S(P_S)$ se puede determinar para cualquier tipo de proceso, tanto si es \mathbb{P}_{RC} como si no.

Densidad superficial de calor transferido por unidad de tiempo ($\frac{dq_S}{dt}(P_S)$)

En el contexto de la extensión de la termodinámica de Clausius, resulta que $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$ es más importante que $q_S(P_S)$ para realizar predicciones. En 1^{er} lugar se ha de afirmar que la expresión “ $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$ ” no se puede tomar en sentido literal, es decir, como un incremento de la función $q_S(P_S, t)$ por unidad de tiempo. Para denotar el concepto de densidad superficial de transferencia calorífica por unidad de tiempo es mejor la expresión $\frac{d^2Q_S}{dSudt}$.

Para introducir el concepto de $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$ 1^o se considera el conjunto de las funciones $Q_{S_{rest}}(t')$ (tantas como valores posibles de S_{rest}) correspondientes al punto P_S dado, cuyas respectivas variables independientes son la coordenada temporal t' . Seguidamente se recurre nuevamente a los enunciados condicionales contrafácticos. 1^o se introduce para cada función $Q_{S_{rest}}(t')$ la función $[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}](t)$. Para exponer qué significa $[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}](t)$ considérese previamente la siguiente gráfica que se establece para cada par de valores posibles (S_{rest}, t) , siendo S_{rest} el valor de la superficie restante obtenida habiendo menguando un cubo en torno al punto P_S :

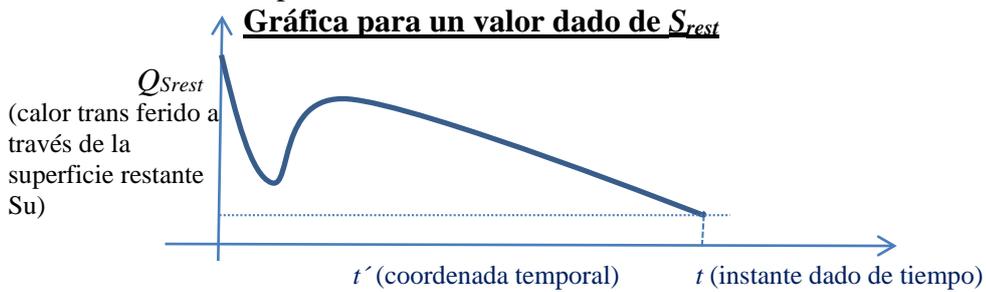


Figura 10

La función $[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}](t)$ es la pendiente $[\frac{\Delta Q_{S_{rest}}}{\Delta t'}](t)$ que habría después del instante t si después del instante t no variase $\frac{\Delta Q_{S_{rest}}}{\Delta t'}$ con t' y la función $Q_{S_{rest}}(t')$ fuese antes del instante t como *de facto* es. Una vez establecida la función $[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}](t)$, se determina $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$ determinando precisamente, tomando $[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}](t)$ como función de S_{rest} , la pendiente $\frac{\Delta\{[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}](t)\}}{\Delta S_{rest}}$ que habría después de producirse la igualdad $S_{rest} = S_C$ si

después de producirse $S_{rest} = S_C$ no variase $\frac{\Delta\left\{\left[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}\right](t)\right\}}{\Delta S_{rest}}$ con S_{rest} y la función $\left\{\left[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}\right](t)\right\}(S_{rest})$ antes de $S_{rest} = S_C$ fuese la que efectivamente es. Esto es, $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$ es el valor de $\frac{\Delta\left\{\left[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}\right](t)\right\}}{\Delta S_{rest}}$ que habría después de producirse $S_{rest} = S_C$ si después de producirse $S_{rest} = S_C$ no variase $\frac{\Delta\left\{\left[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}\right](t)\right\}}{\Delta S_{rest}}$ (con respecto a S_{rest}) y la función $\left\{\left[\frac{dQ_{S_{rest}}}{dt'}\right](t)\right\}(S_{rest})$ antes de $S_{rest} = S_C$ fuese la que efectivamente es.

Por la definición dada de $\Delta Q_{S_{rest}}$, y las propiedades de toda función Q con respecto a un conjunto de cantidades de materia, $\frac{\Delta Q_{S_{rest}}}{\Delta t'}$ (t) es $\forall t$ una magnitud extensiva como función respecto a cualquier conjunto de superficies sobre las que se defina $\frac{\Delta Q_{S_{rest}}}{\Delta t'}$ (t).

Definido $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$, es necesario determinar en qué condiciones existe $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$.

Lo 1º a considerar es que el concepto de $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$ se basa en el concepto de Q . En el contexto clausiano siempre tiene sentido intentar determinar Q para todo proceso termodinámico. Tampoco ha de haber ningún problema para determinar $Q(S_{rest})$, sea cual sea el valor de S_{rest} . Por tanto, no hay problema sobre la existencia de $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$.

9.1.4.1.2. Transferencia calorífica por unidad de volumen en un proceso

La transferencia calorífica por unidad de volumen es un concepto métrico derivado del concepto de Q_V , siendo Q_V el calor transferido entre sistema y entorno sólo por estar el sistema ocupando volumen, y no por estar en contacto su superficie con otro cuerpo. Esto es, $Q_V = 0$ si entre el sistema y entorno hubiese transferencia calorífica sólo a causa de contacto de su superficie con otros sistemas del entorno.

Un tipo común de transferencia calorífica producido sólo por ocupación de volumen es el de la radiación electromagnética.

Sea un proceso Pr cualquiera. Para introducir dicho concepto, se consideran, para cada punto P_V del volumen del cuerpo del sistema, volúmenes menguantes en torno a P_V . El 1º volumen a considerar de éstos es el del propio cuerpo del sistema termodinámico dado, al cual le corresponde un nulo volumen restante V_{rest} (volumen de la parte restante del cuerpo respecto de un volumen menguante dado). Seguidamente, se construye el siguiente tipo de gráfica, en la que el eje de abscisas está constituido por los valores V_{rest} -que son volúmenes que progresivamente van aumentando a medida que va disminuyendo el volumen (en principio cúbico) en torno al punto P_V dado-, y en la que el eje de ordenadas está constituido por los valores $Q_{V_{rest}}$ (que son los calores transferidos para los V_{rest} independientes de las transferencias caloríficas por contactos superficiales):

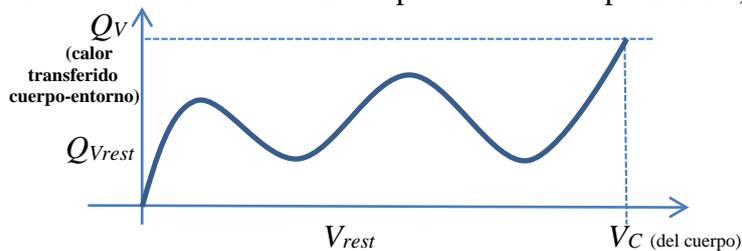


Figura 11

Obsérvese que la función $Q_{V_{rest}}(V_{rest})$ no ha de ser necesariamente monótona creciente o decreciente (aunque sí pueda serlo).

$q_V(P_V)$, densidad volúmica de transferencia calorífica en Pr para un punto P_V del volumen del cuerpo del sistema considerado, es la pendiente de la curva de $Q_{V_{rest}}(V_{rest})$ para el punto $(Q_{V_{rest}}, V_C)$ de la curva de la gráfica asociada al punto P_V a considerar. Es decir, $q_V(P_V)$ (para un punto P_V del cuerpo del sistema dado) es el valor de $\frac{\Delta Q_{V_{rest}}(V_{rest})}{\Delta V_{rest}}$ que habría después de producirse $V_{rest} = V_C$ si después de producirse el caso $V_{rest} = V_C$ no variase $\Delta Q_{V_{rest}}/\Delta V_{rest}$ (con respecto a V_{rest}) y la evolución de $Q_{V_{rest}}(V_{rest})$ (en relación a la variación de V_{rest}) antes de darse $V_{rest} = V_C$ fuese la que efectivamente es.

Puede argumentarse que puede emplearse cualquier tipo de volumen variable (en torno al punto P_V a considerar) del sistema para construir una gráfica tal, pues con cualquier tipo, o yuxtaposición de tipos de figuras tridimensionales, el resultado para $q_V(P_V)$ sería el mismo.

Así, dado un sistema termodinámico, para cada valor del recorrido de la función $q_V(P_V)$ puede introducirse un enunciado condicional contrafáctico, cada uno asociado a un punto P_V ocupado por el cuerpo del sistema termodinámico. Se puede aplicar entonces la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo* para llegar a la conclusión de que se ha de cumplir la siguiente igualdad: $Q_V = \int_{Si} q_V dV$ (en relación al

proceso Pr dado), teniendo presente que si el valor Q_V de un cuerpo termodinámico está distribuido de tal manera que es describible como espectro finito de condicionales contrafácticos, entonces Q_V es calculable con suma finita de términos Q_{V_j} correspondientes a subvolúmenes del volumen del cuerpo tales que Q_V está uniformemente distribuida.

Entrando en detalles en relación a dicha igualdad, resulta que puede obtenerse el valor de Q_V de la siguiente manera:

Se divide primero el dominio volúmico del sistema con un conjunto finito de subdominios cúbicos parciales. A continuación, se va disminuyendo el tamaño de cada subdominio cúbico, a la vez que de esta manera se va estableciendo concomitantemente una sucesión infinita de conjuntos finitos de subdominios cúbicos parciales. De esta manera se va construyendo para cada punto del sistema termodinámico una función del tipo representado en la figura anterior. Dada cada una de estas funciones, se determinan los valores $q_V(P_V)$ determinando las respectivas tendencias de las pendientes de sendas funciones $Q_{V_{rest}}(V_{rest})$ de los puntos P_V (a media que los respectivos volúmenes en torno a los puntos P_V van disminuyendo).

A destacar que $q_V(P_V)$ se puede determinar para cualquier tipo de proceso termodinámico, tanto si es reversible-Clausius como si no.

Densidad volúmica de calor transferido por unidad de tiempo ($\frac{dq_V}{dt}(P_V)$)

En el contexto de la extensión de la termodinámica de Clausius, resulta que $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ es una magnitud más importante que $q_V(P_V)$ a la hora de realizar predicciones.

En 1^{er} lugar se ha de afirmar que la expresión " $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ " no se puede tomar en sentido literal, es decir, como un incremento de la función $q_V(P_V, t)$ por unidad de tiempo. Para denotar el concepto de densidad volúmica de transferencia calorífica por unidad de tiempo es más adecuada la expresión $\frac{d^2 Q_V}{dV dt}$.

Para introducir el concepto de $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ 1° se considera el conjunto de las funciones $Q_{V_{rest}}(t')$ (una para cada valor posible de V_{rest}) correspondientes al punto P_V dado, cuyas respectivas variables independientes son la coordenada temporal t' . Seguidamente se recurre nuevamente a los enunciados condicionales contrafácticos. 1° se introduce para cada función $Q_{V_{rest}}(t')$ la función $[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)$. La función $[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)$ es la pendiente $[\frac{\Delta Q_{V_{rest}}}{\Delta t'}](t)$ que habría después del instante t si después del instante t no variase $\frac{\Delta Q_{V_{rest}}}{\Delta t'}$ con t' y la función $Q_{V_{rest}}(t')$ fuese antes del instante t como *de facto* es. Una vez establecida la función $[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)$, se determina $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ determinando precisamente la

pendiente $\frac{\Delta\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}}{\Delta V_{rest}}$ (tomando $[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)$ como función de V_{rest}) que habría después de producirse la igualdad $V_{rest} = V_C$ si después de producirse $V_{rest} = V_C$ no variase $\frac{\Delta\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}}{\Delta V_{rest}}$ con V_{rest} y la función $\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}(V_{rest})$ antes de $V_{rest} = V_C$ fuese la

que efectivamente es. Esto es, $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ es el valor de $\frac{\Delta\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}}{\Delta V_{rest}}$ que habría después

de producirse $V_{rest} = V_C$ si después de producirse $V_{rest} = V_C$ no variase $\frac{\Delta\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}}{\Delta V_{rest}}$ con V_{rest} y la función $\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}(V_{rest})$ antes de $V_{rest} = V_C$ fuese la que efectivamente es.

$\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ es a fin de cuentas una pendiente del tipo $\frac{\Delta\{[\frac{dQ_{V_{rest}}}{dt'}](t)\}}{\Delta V_{rest}}$. Por la definición dada de $\Delta Q_{V_{rest}}$, como función de V_{rest} , y las propiedades de toda función Q , $\frac{\Delta Q_{V_{rest}}}{\Delta t'}(t)$ es $\forall t$ una magnitud extensiva como función de V_{rest} .

Una vez definido $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$, es necesario determinar en qué condiciones puede decirse que existe $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$.

Lo primero a considerar al respecto es que el concepto de $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ se basa en el concepto de Q . En el contexto clausiano siempre tiene sentido intentar determinar Q para todo proceso termodinámico. Tampoco ha de haber en principio ningún problema para determinar $Q(V)$, sea cual sea el valor de V . Por tanto, en principio no hay ningún problema en relación a si existe o no $\frac{dq_V}{dt}(P_V)$.

9.1.5. ► En relación a los conceptos termodinámicos clausianos en general ◀

En general, los conceptos métricos termodinámicos, es decir, las magnitudes termodinámicas, o son intensivas (como la temperatura absoluta T) o son extensivas (como la entropía S clausiana). Las extensiones de las magnitudes termodinámicas extensivas se pueden realizar todas de manera similar a cómo se extiende el concepto de densidad másica (en relación al concepto de masa como cantidad de materia) o el de densidad entrópica (en relación al concepto de entropía clausiana S). Las extensiones de

las magnitudes termodinámicas intensivas se pueden realizar todas de manera similar a cómo se extiende el concepto de temperatura absoluta T .

9.1.6. ► Relaciones claves de la extensión de la termodinámica de Clausius ◀

De lo expuesto en la sección 8.5. de la 1ª parte se puede deducir la desigualdad $\frac{dQ_{rev}}{dt} > \frac{dQ_{irrev}}{dt}$. De esta desigualdad puede deducirse, si el sistema está en cada instante en

contacto con una fuente calorífica de temperatura T absoluta, $\frac{dS}{dt} \geq \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt}$, que es la denominada *desigualdad de Clausius-Planck*. Ahora bien, considerando el concepto de temperatura $T(P)$ en un punto así como las definiciones establecidas de $\frac{ds}{dt}(P_V)$,

$\frac{dq_V}{dt}(P_V)$ y $\frac{dq_S}{dt}(P_S)$, se puede deducir una desigualdad para el caso en que para cada instante el cuerpo esté en contacto con diferentes fuentes caloríficas distribuidas espacialmente por su volumen. Dicha desigualdad es la siguiente como una de las versiones de la denominada desigualdad Clausius-Duhem:

$$\int \frac{ds}{dt}(P_V) dV \geq \int \frac{dq_V}{dt}(P_V) \frac{1}{T(P_V)} dV + \int \frac{dq_S}{dt}(P_S) \frac{1}{T(P_S)} dS^{137},$$

donde el dominio de las integrales que aparecen en esta desigualdad corresponden, respectivamente, al volumen ocupado por el sistema termodinámico y a la superficie de sistema termodinámico.

Como destaca Truesdell¹³⁸, de dicha versión de la desigualdad de Clausius-Duhem se puede deducir lógicamente cierta desigualdad local si se cumple localmente la ley de Fourier¹³⁹ y $\mathbf{T} = p \cdot \mathbf{I}$ -siendo \mathbf{T} ¹⁴⁰ el tensor de esfuerzos e \mathbf{I} la matriz identidad (p es el valor que determina la presión en caso de estar espacialmente distribuida de manera uniforme, como ocurre en los fluidos)-. Dicha desigualdad local es la siguiente:

$$\frac{ds}{dt}(P_V) - \text{div}\left(\frac{1}{T} \vec{h}(P_V)\right) - \frac{1}{T} \frac{dq_V}{dt}(P_V) \geq 0,$$

donde el vector \vec{h} (el vector flujo calorífico, que está definido para cada punto del cuerpo del sistema termodinámico) es tal que $\frac{dq_S}{dt}$

$(P_S) = \vec{h}(P_S) \cdot \vec{n}(P_S)$, donde $\vec{n}(P_S)$ es el vector unitario según la normal dirigido hacia el exterior de la superficie (desde el punto P_S a considerar) del cuerpo del sistema termodinámico dado. Si no se cumple localmente la ley de Fourier o no se cumple $\mathbf{T} = p \cdot \mathbf{I}$, entonces se ha de tomar como hipótesis la desigualdad local (para puntos P_V del cuerpo

$$\text{del sistema}) \frac{ds}{dt}(P_V) - \text{div}\left(\frac{1}{T} \vec{h}(P_V)\right) - \frac{1}{T} \frac{dq_V}{dt}(P_V) \geq 0.$$

Ahora bien, aplicando el *Teorema de la divergencia* para la desigualdad local acabada de establecer se obtiene siempre, de manera puramente lógica,

¹³⁷Otra versión de la *desigualdad Clausius-Duhem* equivalente a ésta es la ecuación (2.50) de *Rational Thermodynamics* (de Truesdell). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

¹³⁸Ver *Conferencia 2 (Lecture 2)* de *Rational Thermodynamics* (de Truesdell). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

¹³⁹La versión local de la *desigualdad de Fourier* es la versión local cuantificada del hecho de que el calor transmitido por contacto tiende a ‘fluir’ desde lo más caliente a lo más frío. En *Rational Thermodynamics* Truesdell destaca que localmente no puede asegurarse dicha desigualdad. Para constatar esto Truesdell señala localmente se puede transportar calor de un punto frío a otro caliente de la misma manera que un frigorífico transporta calor de un punto frío a otro caliente mediante la acción de un trabajo eléctrico.

¹⁴⁰En mecánica de medios continuos, el **tensor de esfuerzos** (o **tensor tensión**), es el **tensor** que representa cómo están distribuidas espacialmente las **tensiones** y esfuerzos internos en un cuerpo.

$$\int \frac{ds}{dt} (P_V) dV \geq \int \frac{dq_V}{dt} (P_V) \frac{1}{T(P_V)} dV + \int \frac{dq_S}{dt} (P_S) \frac{1}{T(P_S)} dSu$$

En el contexto de lo señalado en este ensayo, esto que destaca Truesdell es indicativo de que la extensión de los sistemas clausianos en la extensión de la termodinámica clausiana mediante condicionales contrafácticos requiere de la introducción de postulados existenciales.

9.2. Extensión de las ideas subyacentes de la termodinámica de Clausius

La termodinámica de Clausius parte de la teoría de las máquinas térmicas en el ámbito de la tecnociencia, y desemboca en una disciplina típicamente científica basada en leyes empíricas que implementan magnitudes típicamente físicas construidas a partir de conceptos directamente heredados de la tecnociencia de Carnot. Así, aunque en última instancia está subyacente en Clausius el estudiar las interacciones espaciotemporales entre sistemas termodinámicos, su punto de partida condiciona tanto el campo de conceptos como el campo de leyes termodinámicas asociadas a dichas interacciones.

El punto de partida de Clausius pertenece al ámbito tecnocientífico, siendo el concepto de rendimiento térmico (que es un concepto propiamente tecnológico) uno de los claves implícitamente en juego en dicho punto de partida.

Otro concepto que entró en juego de entrada en Clausius por ser tecnocientífico su punto de partida es el de reversibilidad, concepto que, dadas las dilucidaciones de Carnot, desde los inicios de la Termodinámica estuvo ligado inherentemente al concepto de rendimiento. Es de notar que el concepto de reversibilidad-Clausius no es un concepto genuinamente científico que pueda adquirirse aplicando exclusivamente el método científico en el ámbito de lo macroscópico.

Ahora bien, de cara a una extensión de la aplicación de las ideas subyacentes de la termodinámica de Clausius, se ha de pensar también en los procesos no cíclicos de máquinas térmicas.

En 1^{er} lugar se señala que todo proceso no cíclico de máquina térmica puede formar parte de un proceso cíclico, pero un proceso cíclico de máquina térmica no puede formar parte de manera natural de un proceso no cíclico de máquina térmica. Esto implica que los conceptos que puedan generarse de los procesos no cíclicos de máquinas térmicas han de ser en principio más generales que los que pueden generarse de los procesos cíclicos de máquinas térmicas, es decir, un concepto generado de procesos cíclicos de máquinas térmicas ha de poderse obtener concretando un concepto generado de procesos no cíclicos de máquinas térmicas.

Por otra parte, parte de la extensión de la aplicación de ideas subyacentes de Clausius pasa por desprenderse de toda una serie de supuestos implícitos, que aunque hayan formado parte de lo habitual a la hora de considerar la termodinámica de Clausius, puede que no formen parte de las ideas subyacentes cuya aplicación se pretende extender. Por ejemplo, en lo relativo al concepto de temperatura absoluta T , este concepto fue aprehendido por Clausius como algo construido a partir de los postulados sobre máquinas térmicas, pero ha ido formando parte de lo habitual introducir subrepticamente la idea de que un cuerpo con una determinada temperatura absoluta T ha de tener una distribución uniforme de temperaturas locales. Esta idea vino inducida por Carnot ya que en sus análisis implícitamente está la idea de que las fuentes caloríficas de sus máquinas tienen la temperatura espacialmente distribuida de manera uniforme, y se vio tradicionalmente reforzada por la visión espuria gibbsiana (respecto a la termodinámica de Clausius) por la que los cuerpos con determinada temperatura absoluta T tienen *de facto* distribuida uniformemente su temperatura; sin embargo, en realidad no hay nada de la termodinámica

de Clausius que implique que un cuerpo con una temperatura T deba necesariamente tener su temperatura uniformemente distribuida. Así, si nos desprendemos de tal idea espuria en el contexto clausiano, podremos extender la aplicación del concepto de T atendiendo a lo que se ha de entender propiamente sobre T en lo relativo a la termodinámica de Clausius. Así, en atención a las ideas subyacentes genuinas de Clausius se puede extender la aplicación del concepto de T más allá del dominio del no equilibrio térmico. El estudio de este caso se ha basado directamente en diversas investigaciones¹⁴¹.

Extensión del concepto de temperatura absoluta en atención a la estricta aplicación de las ideas subyacentes de Clausius

El análisis que se ha establecido al respecto toma como punto de partida fundamental los detalles del ciclo de Carnot.

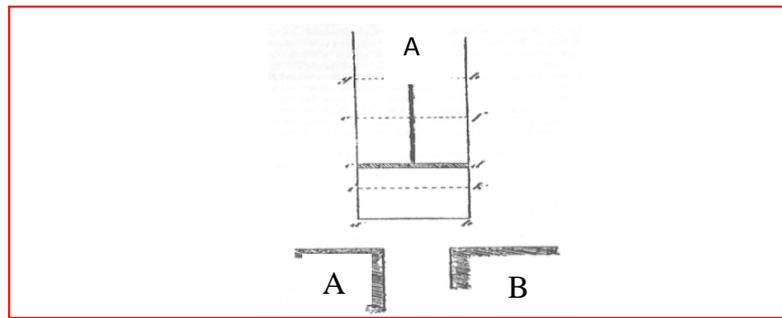
Una de las maneras de introducir una magnitud de temperatura absoluta T (que se caracteriza por el hecho de que no depende de las características específicas de los materiales y sustancias que componen el sistema termodinámico) está basada en las concepciones de rendimiento de máquina térmica en general y el Principio de Carnot. Así, el rendimiento de un ciclo ideal de una máquina de Carnot (ver figura 12) es, de hecho, igual al máximo físicamente posible para una máquina cualquiera que funcione entre dos fuentes caloríficas prefijadas, de manera que el propio ciclo de Carnot puede ser tomado como el de referencia para determinar una escala de temperaturas T absolutas con respecto a un cuerpo B concreto prefijado como fuente calorífica. De esta manera, el estudio de la determinación de temperaturas absolutas T empleando máquinas de Carnot sirve para sacar conclusiones sobre la determinación en general de temperaturas absolutas T .

Cuando Carnot pensó en la máquina que lleva su nombre pensó en una máquina ideal de ciclo reversible-Clausius¹⁴² en la que los ‘flujos caloríficos’ son aprovechados al máximo para producir trabajo. En el ciclo de la máquina de Carnot una sustancia (*la sustancia de trabajo* ST) sigue un ciclo provocado por un ‘flujo calorífico’ inherente a la diferencia de estado térmico entre dos focos térmicos A y B (el cuerpo A : ‘fuente de calor’ y el cuerpo B : ‘colector de calor’). El cuerpo o bloque A proporciona por cada ciclo un calor Q_1 a ST y el bloque B está en un estado térmico tal que recibe por cada ciclo una cantidad Q_2 de calor ‘proveniente’ de ST . Es posible demostrar, considerando el concepto de temperatura absoluta, la *1ª Ley de la Termodinámica* y la *2ª*, que se determina una escala de temperaturas absolutas determinando una función $T(A)$ (A es cualquier cuerpo termodinámico) en relación a B (cuerpo de referencia) empleando una función j tal que $T(A) = j(Q_1/Q_2)$.

Cuando un sistema ‘sufrir’ algún calentamiento durante una transferencia calorífica proveniente de otro cuerpo, parte del calor transferido no es transformado en trabajo, de manera que parte del calor transferido sólo produce mero calentamiento. Este hecho que atañe a los cuerpos termodinámicos indujo a Carnot a pensar que los procesos de una máquina térmica ideal no pueden conllevar procesos donde haya ‘flujos caloríficos’ que produzcan algún calentamiento de ST que no conlleve trabajo.

¹⁴¹Al respecto ver *Temperature in Non-equilibrium States: a Review of Open Problems and Current Proposals* (de J. Casas-Vázquez y D. Jou) o *On the Definition of Temperature Outside Equilibrium* (de J. Lambermont y G. Lebon). Para detalles bibliográficos, ver la bibliografía.

¹⁴²En el hecho de que la máquina de Carnot reproduzca ciclos reversible-Clausius está una de las claves de que sea referencia en el campo de la determinación de temperaturas absolutas; la otra clave está en que es la máquina de proceso reversible-Clausius más simple que funciona con dos fuentes caloríficas.



Esquema de una máquina primigenia de Carnot

Fuente de la figura: *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à développer cette Puissance* (de Sadi Carnot)-. Para detalles bibliográficos, ver la bibliografía.

Figura 12

Por otra parte, para que un proceso de una máquina de Carnot no conlleve ‘flujo calorífico’ que implique algún calentamiento ha de ocurrir que

- en ST no haya flujos caloríficos que no sean exclusivamente aprovechados para producir trabajo;
- cuando ST ‘recibe’ o ‘da’ calor al interactuar con una fuente calorífica no puede haber ‘pérdidas’ de calor (es decir trasvase de calor que no conlleve trabajo); en efecto, si no fuese así, parte de la energía recibida por el bloque sólo causaría mera variación de la temperatura t de ST .

■ Tradicionalmente se ha supuesto tácitamente que las condiciones a) y b) equivalen a que tanto ST como la fuentes caloríficas correspondientes (la caliente A y la fría B) tienen en todo momento una temperatura empírica equiespaciada y que cuando ST interactúa con una cualquiera de las fuentes la interacción se produce con los dos cuerpos a una misma temperatura empírica (equilibrio térmico entre ST y la fuente calorífica con la que interactúa). Esto es, tradicionalmente se ha ido suponiendo que la concepción de temperatura absoluta T asociada a ciclos de máquinas de Carnot ha de estar necesariamente restringida a cuerpos con la temperatura empírica equiespaciada, cumpliéndose

$$T_A = j(Q_A/Q_B) = f(t_{alt}, t_{inf}) \quad (\text{igualdades I}),$$

donde t_{alt} es la temperatura empírica de ST cuando está en equilibrio térmico con A y t_{inf} la temperatura empírica de ST cuando está en equilibrio térmico con el cuerpo B ; j y f son unas determinadas funciones.

Sin embargo, se ha de tener en cuenta que no es estrictamente necesario que tanto ST como las fuentes A y B tengan en todo momento una temperatura equiespaciada y que la temperatura empírica de ST sea la misma que la de la fuente con la que interactúe, para conseguir que todo el calor transferido en cada interacción ST -fuente sea aprovechado exclusivamente para conseguir trabajo (que es precisamente la condición en principio suficiente para que una máquina térmica que opera entre dos fuentes caloríficas A y B dadas tenga el máximo rendimiento posible para el par (A, B)). Este punto ha sido analizado por Casas y Jou¹⁴³.

Adviértase que es posible que entre dos puntos de un cuerpo dado haya diferencia de temperatura y, no obstante, el flujo calorífico irreversible-Clausius entre los puntos no repercuta en aumento de temperatura del lugar a menos temperatura; esto puede ocurrir perfectamente si en el lugar de baja temperatura la energía térmica que le llega no

¹⁴³Ver el artículo de ambos que lleva por título “Temperature in Non-equilibrium States: a Review of Open Problems and Current Proposals”. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

permanece y fluye hacia fuera de dicho lugar (ya sea como trabajo ya sea como calor). Adviértase también que una transformación de calor en trabajo entre dos cuerpos con diferente *status* térmico conlleva una transformación completa de calor en trabajo si el ritmo de llegada de la energía térmica a la zona de contacto térmico entre los cuerpos se transforma al mismo ritmo en trabajo. Por otra parte, adviértase que entre los mismos cuerpos puede producirse el proceso exactamente inverso (de transformación de trabajo en calor) sin que el cuerpo más caliente altere su *status* térmico, siempre y cuando la energía térmica que recibe la desaloje fuera de sí y de la zona de contacto al mismo ritmo con que se produce el proceso de trabajo. Esto es, existen transformaciones $Q-W$ invertibles asociadas inherentemente a procesos reversible-Clausius (que pueden producirse sin necesidad de que haya procesos irreversible-Clausius) que no obstante circunstancialmente pueden estar físicamente yuxtapuestos con procesos irreversible-Clausius. Cuando un proceso inherentemente asociado a una de estas transformaciones invertibles se produce físicamente yuxtapuesto con procesos irreversible-Clausius (a pesar de que pueda presentarse sin procesos irreversible-Clausius de por medio) se dice que el proceso es *endorreversible*¹⁴⁴.

Considérese a continuación una máquina de Carnot tal que en su fuente calorífica fría B todos los procesos son reversible-Clausius pero, por el contrario, en su fuente calorífica caliente A hay procesos irreversible-Clausius a pesar de que sus interacciones con ST se asienten en procesos endorreversibles. Esto es, considérese una máquina de Carnot tal que la transformación calor-trabajo entre A y ST es invertible a pesar de que en A se produzcan procesos irreversible-Clausius. Se puede demostrar que esta máquina térmica es la de máximo rendimiento térmico posible que opera precisamente con las fuentes A y B. La demostración de esta proposición es similar a la correspondiente para el caso de máquinas de Carnot en las que no hay ningún proceso irreversible-Clausius en las fuentes A, B (y por, descontado, tampoco en ST).

Al igual que en el caso de la máquina de Carnot estándar, la demostración puede efectuarse por *reductio absurdum*. La demostración para el caso de la máquina de Carnot estándar supone de entrada la existencia de una máquina térmica que opera con las mismas fuentes que la de Carnot estándar dada, pero de mayor rendimiento que la de Carnot estándar; y seguidamente se demuestra que con ella se puede constituir una máquina térmica compuesta que incumple el Enunciado de Kelvin¹⁴⁵ conectándola con la de Carnot estándar.

Si se examina a fondo el Enunciado de Kelvin, se llega a la conclusión de que lo que viene a decir a fin de cuentas es que no puede existir una máquina térmica cíclica que cuando opera independientemente de procesos externos a la máquina (ya sean reversible-Clausius o bien irreversible-Clausius) conlleve transformación completa en trabajo de calor extraído de una sola fuente calorífica. Si un proceso cíclico endorreversible correspondiente a una máquina térmica compuesta conllevara transformación completa de calor de una fuente en trabajo, entonces podría conseguirse un ciclo independiente de procesos externos a la máquina con transformación completa en trabajo de calor extraído de una fuente sin que ningún otro cambio se produzca en el entorno de la máquina; pero

¹⁴⁴Casas y Jou hacen referencia a procesos *endoreversibles* en el artículo *Temperatura in Non-Equilibrium States: a Review of Open Problems and Current Proposals*.

¹⁴⁵El Enunciado de Kelvin figura en la nota 19, del capítulo 1 de la 1ª parte..

Enunciado de Kelvin: No es posible proceso cíclico cuyo único resultado sea (para una máquina térmica dada) la absorción de calor de una fuente y su conversión completa en trabajo. Del *Enunciado de Kelvin* se deduce la imposibilidad del *móvil de Planck*, que es la versión del *móvil perpetuo* de 2ª especie restringido al contexto de las máquinas térmicas regidas por el *Principio de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo*.

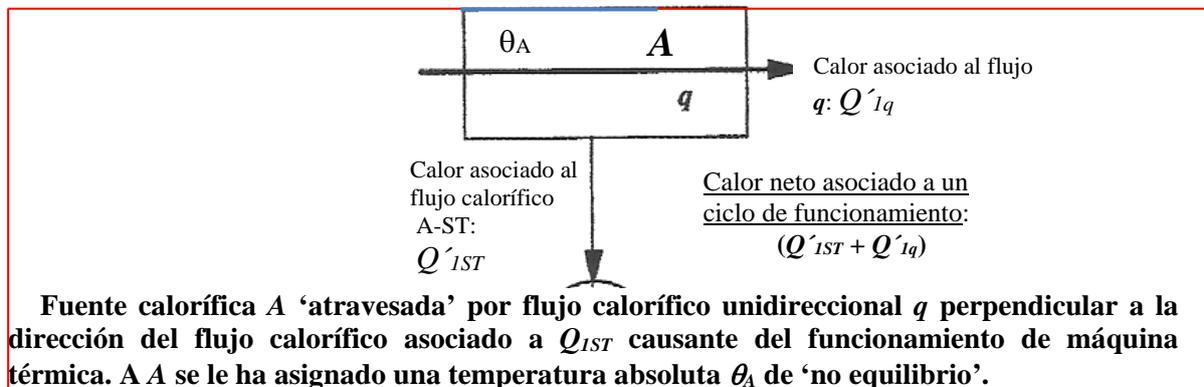
esta circunstancia contravendría el *Enunciado de Kelvin*. Es decir, por reducción al absurdo se demuestra que no pueden existir ciclos compuestos endorreversibles con transformación completa en trabajo de calor extraído de una fuente, porque ello contravendría el *Enunciado de Kelvin*.

Dada la conclusión del párrafo anterior, se puede entonces concluir, empleando un argumento similar al que se emplea para los casos de máquinas de Carnot reversible-Clausius, que no pueden existir máquinas térmicas endorreversibles de mayor rendimiento que una de Carnot endorreversible que opera entre las mismas fuentes caloríficas. Por tanto, se concluye que no puede existir una máquina térmica que opere entre dos fuentes A y B tal que en A hay procesos irreversible-Clausius externos respecto a la máquina, y tal que sus procesos son endorreversibles, que cumpla la propiedad de tener un rendimiento térmico superior a una de Carnot endorreversible que opere con las mismas fuentes caloríficas A y B dadas.

Dado lo anterior, se tiene la base teórica para introducir un concepto de temperatura absoluta T siguiendo una construcción conceptual similar a la expuesta en el capítulo 5 de la 1ª parte. Dado que una máquina de Carnot endorreversible que opera entre dos fuentes caloríficas A y B dadas es la máquina de rendimiento máximo que opera entre las fuentes A y B, el rendimiento máximo asociado a dos fuentes A y B que permitan ciclos endorreversibles no depende entonces del material que constituya A o B, lo cual implica que puede definirse una temperatura absoluta T empleando como referencia máquinas de Carnot endorreversibles.

Como ejemplo de máquina de Carnot endorreversible considérese el siguiente caso:

Según queda reflejado en la figura 13, A está siendo ‘atravesado’ por un flujo calorífico q debido a un gradiente de temperaturas en dirección perpendicular al flujo de calor entre A y la substancia de trabajo ST.



Fuente de la figura: *Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals* (de J. Casas-Vázquez y D. Jou)-.

Figura 13

Para este caso se supone que la fuente fría es otra vez B, con B exactamente en las mismas condiciones en las que está B en una máquina de Carnot estándar, es decir, afectada sólo de una interacción reversible-Clausius con ST. Por cada reproducción de ciclo de la máquina dada de Carnot “surge” de A una cantidad neta de calor $Q'_{1ST} + Q'_{1q}$, pero tal como está preparado A resulta ahora que por cada reproducción de ciclo el valor de la cantidad de calor que finalmente ‘desemboca’ en ST desde A (Q'_{1ST}) no es igual a la cantidad neta de calor transferida entre A y su entorno. Ahora bien, el proceso inherentemente asociado a la interacción entre A y ST sigue siendo reversible-Clausius, por lo que puede conseguirse perfectamente que el flujo Q'_{1ST} sea aprovechado al máximo

para ser transformado en trabajo. Así, sin salirse de las ideas subyacentes de Clausius también puede establecerse, para ciertos casos que Gibbs calificaría de no equilibrio, una concepción de temperatura absoluta T que, en realidad, es conceptualmente la misma que la establecida para estados que Gibbs calificaría de equilibrio; y de hecho será válida una igualdad del tipo $\theta_A = f'(t'_{alt}, t'_{inf})$ (Q_A : temperatura absoluta de A atravesado por flujo calorífico dado), donde f' es otra función, afín a la función f de la anterior serie I de igualdades, que permite determinar θ_A a partir de las temperaturas empíricas alta y baja de ST ; no obstante, ahora al cuerpo A no se le puede asignar una determinada temperatura empírica, dado que en el mismo hay presente un determinado flujo calorífico q producido por un gradiente de temperatura entre dos lados de A . En resument, con A en un estado de no equilibrio-Gibbs como el descrito se cumple el siguiente tipo de serie de igualdades:

$$\theta_A = j(Q'_{1ST}/Q'_{2}) = f'(t'_{alt}, t'_{inf}) \quad (\text{II}),$$

donde Q'_{2} es el calor transferido en un ciclo entre ST y B .

Para el caso concreto expuesto anteriormente puede concluirse lo siguiente:

Supóngase A en las circunstancias reflejadas en la figura anterior. Sea Q_{Airrev} el calor transferido entre A y ST . A continuación se elimina el gradiente de temperaturas (entre las caras en la dirección perpendicular a la del contacto de A con ST) que provoca el flujo q que atraviesa A , pero sin que se produzca un proceso irreversible-Clausius en lo referente a la transferencia de calor A - ST , entonces la cantidad de calor Q_{Arev} que transfiere A con ST será mayor que Q_{Airrev} . Esto es así porque con el flujo q dado buena parte del calor que puede salir de A no va a ST . Que $Q_{Airrev} < Q_{Arev}$ da lugar a que la temperatura de A con el flujo q tenga una temperatura absoluta menor que la temperatura absoluta asociada a Q_{Arev} .

■ Desde el punto de vista metateórico puede extraerse la siguiente conclusión de los análisis anteriores de esta sección:

Condición necesaria para extender una termodinámica es extender a un dominio D' el dominio inicial D , y esto mismo requiere disponer de conceptos previos con los que poder 'alcanzar a imaginar' el propio dominio D' . Así, en lo que respecta a la extensión expuesta anteriormente sobre el concepto T de temperatura absoluta, es necesario disponer inicialmente del bagaje conceptual suficiente para que pueda formar parte de lo imaginable que existan bloques en el estado de no equilibrio-Gibbs considerado.

10

TERMODINÁMICA DE GIBBS

En base a la termodinámica de Clausius, Gibbs introdujo una perspectiva paralela a la de las teorías mecánicas basadas en principios variacionales; y se sabe *de facto* que las mecánicas variacionales se fundamentaron en la mecánica newtoniana (heredando así el punto de vista fundamental newtoniano). Así, al basarse Gibbs en Clausius pero introduciendo el punto de vista de las mecánicas variacionales, no hay motivo para pensar que el punto epistemológico de Gibbs no sea similar al de Newton en el fondo.

10.1. Ideas subyacentes en las mecánicas variacionales

La introducción de mecánicas basadas en principios variacionales está constituida en torno a la consideración de dos tipos mutuamente excluyentes de procesos mecánicos: a) aquéllos que transcurren sin condicionantes de origen externo al sistema (esto es, sin ligaduras externas); b) aquéllos que transcurren condicionados por ligaduras externas al sistema. Ahora bien, la construcción de las mecánicas variacionales está en función de la idea de establecer un principio variacional (el que precisamente fundamenta la mecánica variacional dada) en el que esté implicada la idea de ligaduras externas prefijadas; y subyacente a este principio está el principio del trabajo virtual (virtual porque su aplicación conlleva imaginar un cambio que *de facto* no se produce).

Todos los principios variacionales introducidos en mecánica son aprehendidos preintroduciendo el concepto de acción de origen externo imaginada hipotéticamente (o contrafácticamente). Un ejemplo de acción virtual es la de trabajo virtual (que es un trabajo hipotético) desarrollado sometiendo al sistema a una sucesión de estados de equilibrio mecánico, cada uno caracterizado por corresponderle alguna ligadura de origen externo al sistema, para finalmente restablecer el *status* inicial del sistema cesando el trabajo virtual y reintroduciendo las ligaduras previas al desarrollo del trabajo.

Sin salirse del contexto epistémico de las leyes de Newton, se puede demostrar, para una gran ‘extensión’ de casos de interés y fijadas unas ligaduras externas, que los sistemas evolucionan precisamente por un único ‘camino’ tal que ‘apartarse’ de él sin eliminar las ligaduras externas dadas requiere, sin otra alternativa, realizar una acción externa de cambio de ligaduras; y la determinación de este ‘camino natural’ es establecida aplicando el susodicho principio variacional.

De entrada, la idea de introducir un principio variacional parece ajena a la mecánica de Newton; sin embargo, la construcción de la mecánica variacional es resultado de una reestructuración de la mecánica de Newton con el objetivo de reintroducir en mecánica la aristotélica idea de ‘estado natural’, pero ahora bajo el concepto de ‘camino natural’. En una perspectiva matemática, los diferentes principios variacionales de la mecánica se plantean en el contexto de la concepción de puntos estacionarios de una función.

Es clave recalcar que la mecánica de Newton subyace en la idea de ‘camino natural’ inherentemente asociada a la mecánica clásica basada en principios variacionales. Epistemológicamente, esto implica que las diferencias entre la mecánica newtoniana y las mecánicas variacionales no está en un cambio de perspectiva epistemológica fundamental, sino en una reestructuración *a posteriori* del conjunto de aseveraciones newtonianas para que se ‘ajusten’ al punto de vista epistemológico fundamental que inspiró la mecánica newtoniana (el mismo que ‘inspira’ la termodinámica clausiana).

10.2. Ideas subyacentes de la termodinámica de Gibbs

Paralelamente a la constitución de las mecánicas fundamentadas en principios variacionales, Gibbs distinguió para la termodinámica 2 tipos de procesos termodinámicos (o sucesiones de estados termodinámicos en el devenir): a) aquéllos que transcurren sin

ligaduras de origen externo al sistema que condicionen el estado del sistema considerado; b) aquéllos que transcurren con ligaduras de origen externo al sistema que condicionan el estado del sistema considerado. Ahora bien, paralelamente a los desarrollos de las mecánicas variacionales, las aseveraciones de la termodinámica de Gibbs se centran en lo relativo a cambios virtuales en el dominio de estados de equilibrio en aras de establecer un principio variacional similar al de las mecánicas variacionales. En Gibbs, la idea de un principio variacional está inherentemente ligada a la de posibles procesos hipotéticos (o contrafácticos) de cambio (cambio virtual) del estado del sistema por acción externa, para a continuación restablecer la ligadura externa inicial del mismo cambio virtual (se ha de tener en cuenta que un cambio de estado conlleva en principio un cambio de las ligaduras externas). En la termodinámica de Gibbs este proceso virtual se desarrolla haciendo pasar el sistema por una sucesión de estados que son el análogo termodinámico de los estados de equilibrio de la mecánica.

En la termodinámica de Gibbs hay dos tipos de ligaduras fundamentales en lo que respecta a su núcleo de postulados: la de que la energía del sistema permanezca constante y la de que la entropía del sistema permanezca constante (es decir, el sistema evoluciona según un proceso isoentrópico).

Considerando las leyes de la termodinámica de la 2ª etapa clausiana, e introduciendo ciertos postulados como el de que existen los estados de equilibrio termodinámico, seguidamente puede inferirse, para una gran ‘extensión’ de casos de interés, que el sistema tiende a adoptar un ‘estado natural’ en el que permanece a no ser que acaezcan procesos de origen externo. Así, la termodinámica gibbsiana es resultado de tratar de introducir lícitamente una reestructuración de la termodinámica de la 2ª etapa clausiana (aunque añadiéndole además ciertos postulados) con el objetivo de introducir en la termodinámica la aristotélica idea de ‘estado natural’. Ahora bien, Gibbs prácticamente no fue más allá de introducir y desarrollar la idea de ‘estado natural’ a través del concepto de estado de equilibrio termodinámico, quedando restringida su termodinámica a poco más que situaciones de equilibrio termodinámico. Hubo que esperar a Prigogine para reformular la idea de ‘estado natural’ en el ámbito más general de los ‘estados estacionarios’. En perspectiva matemática, estos principios variacionales se plantean en el contexto de la concepción de puntos estacionarios de una función.

Una limitación teórica a considerar al establecer ligaduras gibbsianas es que han de quedar enmarcadas en el campo de los sistemas compuestos (varios sistemas simples). Esto se debe a que Gibbs tuvo como referente para su principio variacional la 2ª Ley en la versión $\Delta S \geq 0$ para sistemas adiabáticos; así, si se quiere considerar lo que va a pasar con un sistema simple, el haber aplicado la antedicha versión de la 2ª ley conlleva que sea cosubstancial a la termodinámica gibbsiana considerar que el sistema simple forma parte de otro sistema (el entorno) tal que juntos conformen sistema adiabático.

Por otra parte, es importante considerar que Gibbs fue uno de los fundadores de la Termodinámica química. En el campo de la química ha sido muy fructífera la idea de ‘estado natural’, puesto que, dadas unas ligaduras termodinámicas, el complejo de moléculas reaccionantes (en una reacción química) siempre tiende a un equilibrio dinámico microscópico que macroscópicamente consiste en un equilibrio termodinámico.

10.3. **Conceptos implicados en los postulados fundamentales de Gibbs**

Conceptos primitivos: sistema simple, entorno, estado de equilibrio, energía E , entropía (S), volumen (V), presión¹⁴⁶ (p), cantidad de sustancia (N).

¹⁴⁶En la sección 2.1. de la 3ª parte de este ensayo se expone la construcción empírica correspondiente a la termodinámica de Gibbs. Según esta construcción empírica, es imprescindible tener como punto de partida la presión p y el volumen V de como parámetros de los estados de los sistemas simples gibbsiano. Por

Notas sobre los conceptos primitivos:

1. Un sistema simple gibbsiano es un sistema termodinámico describible termodinámicamente (con parámetros asociados al cálculo de trabajo W y calor Q) con el mínimo número posible de valores para el tipo de sistema al que pertenece el sistema dado. Por ejemplo, los gases ideales simples de Gibbs son sistemas que quedan completamente descritos indicando sendos valores de T , V y $\{N_i\}$. Un sistema simple gibbsiano que requiere de dos valores de temperatura para su descripción termodinámica no puede ser un sistema simple gibbsiano.
2. La cantidad de sustancia suele estar indicada en moles.

La temperatura absoluta no es una magnitud primitiva en Gibbs; no obstante, está implícitamente vinculada al *1^{er} Postulado de Gibbs*. He aquí la definición gibbsiana de temperatura absoluta T :

$T \longleftrightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}$, siendo N_1, N_2, \dots, N_r los respectivos números de moles de las sustancias químicas presentes.

10.4. Postulados fundamentales de la termodinámica de Gibbs

Básicamente son dos los postulados gibbsianos generales presentes en el conjunto de los axiomas de la termodinámica de Gibbs, si se vislumbra la termodinámica de Gibbs desde el punto de vista variacional (que es el propio de Gibbs) aunque se han de considerar otros axiomas complementarios que implícitamente están implicados en la termodinámica de Gibbs.

Estos postulados generales son el Principio I de Gibbs y el Principio II de Gibbs, y resulta que el Principio II de Gibbs fue presentado con dos enunciados alternativos.

Principio I de Gibbs:

La energía E de un sistema termodinámico simple es función diferenciable de la entropía (S), el volumen (V), y de sendas cantidades de sustancia (m_j) de los diferentes componentes del sistema.

Comentario relativo al Principio I de Gibbs:

Analíticamente, el Principio I se puede expresar de la siguiente manera:

Para todo sistema termodinámico simple se cumple

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^i=N \frac{\partial E}{\partial m_j} dm_j,$$

siendo $\{m_j\}$ el conjunto de sendas masas de los componentes que componen el sistema. Las masas m_j están en calidad de cantidad de sustancia, por lo que son respectivamente proporcionales a sendos moles de los componentes del sistema.

A destacar que $\frac{\partial E}{\partial m_j}$, siendo m_j masa del componente j del sistema (masa como cantidad de materia y no masa inercial de la mecánica), se denomina *potencial químico* μ_j del componente j del sistema considerado (en lo relativo a la función E de energía del sistema). El concepto de potencial químico tiene una importancia relevante en los análisis de interacciones, entre diferentes especies químicas, que no son ni mecánico-macroscópicas ni térmicas. En 1876, Gibbs introdujo la siguiente definición de potencial químico de una especie química que también aparece en la edición de 1878 de su artículo *On the equilibrium of heterogeneous substances*: "If to any homogeneous mass in a state of

tanto, en dicha sección 2.1. se detalla por qué la presión p se ha de tomar como concepto primitivo en la termodinámica de Gibbs.

hydrostatic stress we suppose an infinitesimal quantity of any substance to be added, the mass remaining homogeneous and its entropy and volumen remaining unchanged, the increase of the energy of the mass divided by the quantity of the substance added is the potential for that substance in the mass considered.”¹⁴⁷

Alternativa I de Principio II de Gibbs:

El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace máxima la entropía para el valor dado de la energía interna total dado.

■**Nota:** el que se haga referencia al término “ligadura interna” conlleva implícitamente que es compuesto el sistema considerado (es decir, que está formado por al menos dos sistemas simples).

En el texto original fundamental de Gibbs el enunciado de la alternativa 1 del Principio II es

“Para que un sistema aislado esté en equilibrio es necesario y suficiente que en toda posible variación del estado del sistema, que no altere su energía, la variación de su entropía resulta ser nula o bien negativa.”¹⁴⁸

■**Alternativa 2 del Principio II de Gibbs:** El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace mínima la energía para el valor de la entropía total dado.

■**Nota:** el que aparezca el término “ligadura interna” implícitamente implica que es compuesto el sistema considerado (es decir, formado por al menos dos sistemas simples).

Éste es, en el texto original de Gibbs, el enunciado de la alternativa 2 del Principio II:

“Para que un sistema aislado esté en equilibrio es necesario y suficiente que en toda posible variación del estado del sistema, que no altere su entropía, la variación de su energía resulta ser nula o positiva.”

■Según Falk¹⁴⁹ y Jung, estas dos alternativas del 2º *Principio de Gibbs* no son lógicamente equivalentes, en contraposición a cierta literatura que las presenta como lógicamente equivalentes. Por tanto, habría que hacer referencia a 3 principios generales de Gibbs, en vez de a dos. Más adelante, en la 3ª parte, se deducen estas dos alternativas de la termodinámica de Gibbs, aclarándose las diferencias lógico-conceptuales entre las dos alternativas.

Por otra parte, a estos principios se han de añadir los siguientes axiomas complementarios que, estando implícitos en la termodinámica de Gibbs, fueron explicitados por los autores de la línea neogibbsiana:

1. La energía E es una función aditiva en relación a los sistemas termodinámicos simples.
2. Existen estados particulares (denominados de equilibrio) de los sistemas simples que, desde un punto de vista macroscópico, están caracterizados completamente por la energía interna E , el volumen V y los números de moles N_1, N_2, \dots, N_r de los componentes químicos.

¹⁴⁷Traducción al español:

“Si suponemos que se añade una cantidad infinitesimal de cualquier sustancia a una masa homogénea cualquiera en un determinado estado de tensión **hidrostática**, que la masa permanece homogénea y su **entropía** y la presión permanecen constantes, el incremento de la **energía (interna)** de la **masa** dividida por la cantidad de la sustancia añadida es el potencial para esa sustancia en la masa considerada.”

¹⁴⁸La frase original (en inglés) es la siguiente extraída de la 1ª página del artículo, original de Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (ver detalles bibliográficos en bibliografía): “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 energy shall either vanish or be negative.”

¹⁴⁹Falk, G., Jung, H., Axiomatik der Thermodynamik (ver detalles bibliográficos en bibliografía).

3. La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de las sustancias constituyentes. La entropía es continua y diferenciable, y es una función monótonamente creciente de la energía.

Notas adjuntas:

1. No se añade ningún postulado que corresponda al postulado de Nernst (3^{er} Principio de la Termodinámica), puesto que Gibbs no introdujo este postulado (y es que el postulado de Nernst se introdujo en una época posterior a Gibbs, a principios del siglo XX).
2. Desde un punto de vista fenoménico, un estado de equilibrio es un estado de aquietamiento del sistema, de manera que el sistema, en cuanto a sus aspectos termodinámicos, permanece invariable en el tiempo.
3. En el conjunto de conceptos primitivos de la termodinámica de Gibbs es esencial considerar el concepto de sistema simple. Sistema simple: un sistema simple es un sistema que queda completamente descrito por $T, V, \{N_i\}$.
4. $p = \frac{\partial E}{\partial V}$ ¹⁵⁰
5. Los anteriores axiomas de Gibbs son generales entre los sistemas termodinámicos. En el campo de los gases ideales Gibbs introdujo otros axiomas, que son los siguientes:

1) Existe una función real g , cuyo dominio es un subconjunto de los reales, con propiedades análogas a la función S .

2) Dada la función g y un estado e_0 se cumple esta serie de igualdades¹⁵¹:

$$g\left(\frac{U_0}{N_{i0}}\right) = 0 \quad \text{y} \quad S = \frac{N_i}{N_{i0}} \cdot S_0 + N_i \cdot g\left(\frac{U}{N_i}\right) + N_i \cdot R \cdot \log_n\left(\frac{V}{V_0} \frac{N_{i0}}{N_i}\right).$$

N_{i0} y V_0 son respectivamente el n° de moles y el volumen para e_0 ; considerar que $R = 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$; el índice i recorre los diferentes componentes químicos constituyentes del sistema.

En el campo de las reacciones químicas con equilibrio final a presión y temperatura constantes, Gibbs introdujo una función G (la energía libre de Gibbs) que tiene valor mínimo (para sistemas compuestos de Gibbs) precisamente en la situación de equilibrio cuando son constantes, e iguales a sendos valores del entorno, tanto la presión p como la temperatura T . La función G tiene gran importancia dada la circunstancia de que las

¹⁵⁰La igualdad $p = \frac{\partial E}{\partial V}$ es matemáticamente equivalente a la igualdad $p \cdot \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial V}$. La igualdad $p \cdot \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial V}$ fue presentada por Moulines como axioma neogibbsiano (o sea, como axioma de reconstrucción axiomática de la termodinámica gibbsiana). A pesar de que Callen (uno de los que han planteado una reconstrucción axiomática de la termodinámica de Gibbs) introdujo con esta igualdad un *definiens* para introducir la presión p como magnitud derivada, Moulines optó, para su reconstrucción de la termodinámica gibbsiana, prefiriendo explícitamente la decisión de Tisza de presentar esta igualdad como axioma. Moulines justificó esta decisión comentando que la presión p es una magnitud propia de una teoría física 'previa' e independiente de la termodinámica, aunque sustrato de la misma (la mecánica), por lo que se ha de tomar como concepto primitivo de la termodinámica de Gibbs. (Ver el artículo, de Moulines, *A logical reconstruction of simple equilibrium thermodynamics*, y los detalles bibliográficos de este artículo en la bibliografía). Como argumento detallado de por qué la presión p ha de ser considerada como concepto primitivo en la termodinámica de Gibbs, ver la sección 2.1. de la 3ª parte (en la nota 139 se adelantan detalles al respecto).

¹⁵¹Serie de igualdades presentada por Moulines en su axiomatización de la termodinámica gibbsiana presentada en *A Logical Reconstruction of Simple Equilibrium Thermodynamics*. Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

reacciones químicas más importantes se desarrollan a presión constante (igual a la atmosférica) y a temperatura constante (igual a la atmosférica), esto es, se cumplen de manera estándar las igualdades $p = p_{Atm} = \text{cte}$ y $T = T_{Atm} = \text{cte}$. En efecto, Gibbs construyó una función termodinámica, la *energía libre de Gibbs* ($G \equiv E - TS + PV = H - TS$) tal que con ella puede expresarse un principio variacional (asociado a la antedicha ligadura) que permite averiguar, conociendo del entorno sólo la temperatura y la presión, el estado de equilibrio químico asociado a una reacción química. El principio variacional asociado a la energía libre de Gibbs (G) puede deducirse de los postulados fundamentales de la termodinámica de Gibbs. Dicho postulado relativo a G es el siguiente:

Para todo proceso isotérmico isobárico, una vez fijadas unas ligaduras de origen externo al sistema, el ‘estado natural’ termodinámico es el correspondiente al valor mínimo de la función G condicionado por las ligaduras dadas de origen externo.

Para la energía libre de Gibbs existe un potencial químico homólogo al que hay para la energía E de Gibbs: $\mu_{Gj} \equiv \frac{\partial G}{\partial n_j}$.

Otra función importante en la termodinámica de Gibbs es la función de energía de Helmholtz ($A \equiv E - TS$). La propiedad clave de esta función es que su valor es mínimo para un equilibrio a temperatura constante. Una interesante aplicación de la energía de Helmholtz corresponde al experimento para constatar la presión osmótica a $T = \text{cte}$. Si se reproduce dicho experimento, el equilibrio del sistema (disolvente puro + solución) corresponde a la situación en la que es mínima la función A de energía de Helmholtz.

Hacia principios del siglo XX la función de energía de Helmholtz se denominaba *función de energía libre*, pero esta denominación no está permitida actualmente por la IUPAC. En lo que respecta a la sigla que le corresponde, actualmente la IUPAC recomienda el uso de la letra “A” (del alemán “Arbeit”, trabajo).

Para la energía de Helmholtz existe un potencial químico homólogo al que hay para la energía E de Gibbs: $\mu_{Fj} \equiv \frac{\partial A}{\partial n_j}$.

11

EXTENSIÓN DE LA TERMODINÁMICA DE GIBBS

El concepto distintivo de la termodinámica de Gibbs es el de equilibrio-Gibbs. Así, un 1^{er} punto a desarrollar en relación a la extensión de la termodinámica de Gibbs es el de la extensión del concepto de estado termodinámico en equilibrio-Gibbs.

Al respecto de la extensión del concepto de equilibrio-Gibbs, se ha de recordar de entrada que dicho tipo de equilibrio consiste en un equilibrio mutuo entre sistemas termodinámicos. Por otra parte, como ocurre con la extensión de temperatura absoluta T a la de temperatura absoluta en un punto ($T(P)$), se deriva el concepto de equilibrio local en un punto P aplicando precisamente el concepto de clase cociente de sucesiones convergentes.

En la sección 11.1. de este capítulo se introduce el concepto de equilibrio local en relación a la ligadura $E = \text{cte}$. Esta concepción de equilibrio local a $E = \text{cte}$ es una extensión del concepto de equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$ (ver capítulo 10 anterior y, para más detalles, la sección 1.3.3 de la parte 3).

Por lo demás, a la hora de extender la termodinámica de Gibbs también se han de intentar extender las ideas subyacentes de Gibbs (éstas están implementadas en la sección 10.2. de la 1^a parte). Al respecto, se ha de caer en la cuenta de que a pesar de ser central en Gibbs la idea de equilibrio, las ideas subyacentes de la mecánica clásica también están presentes en Gibbs; por tanto, en Gibbs también subyace la idea de interacción espacio-temporal entre sistemas. Teniendo en cuenta esto, es natural que se intente extender la aplicación de esta idea a situaciones fuera del contexto de los estados de equilibrio-Gibbs.

11.1 Concepto de equilibrio local a $E = \text{cte}$ en un punto P

Para introducir el concepto de equilibrio local se considera una sucesión de conjuntos finitos de cubos (o cualquier otra figura común) en equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$, cada uno en torno a uno de los puntos P del cuerpo del sistema. La sucesión se desarrolla de manera que va disminuyendo el tamaño de los cubos de los sucesivos conjuntos referidos. De esta manera se va desarrollando una aproximación a un sistema termodinámico con equilibrio local. Así, puede introducirse un sistema en equilibrio local como un sistema directamente asociado a una determinada clase cociente de sucesiones de conjuntos de sistemas termodinámicos en equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$.

Dos sucesiones de conjuntos referidos SR_1 y SR_2 de tal tipo son equivalentes si progresivamente va disminuyendo la diferencia entre los valores de los parámetros de los estados de los subsistemas de SR_1 y los de SR_2 . Para precisar en qué consiste semejante diferencia de estados considerar el concepto de estado termodinámico en su versión general, tal y como es implementada en el capítulo 2 de la 1^a parte y la sección 1.1. de la parte 2, es decir, considerar lo que espaciotemporalmente conlleva un estado de los sistemas macroscópicos al desarrollar interacciones.

¿Es físicamente posible que un sistema a $E = \text{cte}$ esté en equilibrio-Gibbs estando además en contacto con otros sistemas en equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$? Es físicamente posible, por ejemplo, en caso de que todos los sistemas en equilibrio-Gibbs estén a la misma temperatura absoluta T , y también es posible, por considerar otro caso, cuando los sistemas en equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$ son adiabático-Clausius.

Un punto esencial a destacar de la concepción de equilibrio local es que un sistema puede estar lógicamente en equilibrio local a pesar de no estar en equilibrio-Gibbs. Por ejemplo, una barra rectilínea con sus dos extremos a diferentes temperaturas absolutas T_1 y T_2 puede estar en principio en equilibrio local pero no en equilibrio-Gibbs; semejante sistema (en principio imaginario) está en equilibrio local por poder obtenerse como

resultado de una sucesión de conjuntos finitos de sistemas (cubos, en principio) en no equilibrio-Gibbs que equivale a una sucesión de conjuntos finitos de sistemas en equilibrio-Gibbs. El caso referido de barra rectilínea en equilibrio local a $E = \text{cte}$ con sus corresponde a un tipo de estado comúnmente denominado *estado estacionario*.

En general, en principio puede haber sucesiones de conjuntos finitos de dominios cúbicos parciales (o subdominios) en no equilibrio-Gibbs que tienden hacia ‘lo mismo’ que las de conjuntos finitos de dominios cúbicos en equilibrio-Gibbs, ya que una sucesión de conjuntos finitos de cubos en no equilibrio-Gibbs puede formar parte de la misma clase de equivalencia correspondiente a una sucesión de conjuntos finitos de cubos en equilibrio-Gibbs. Ahora bien, no toda sucesión de conjuntos finitos de cubos en no equilibrio-Gibbs desemboca en un sistema en equilibrio-Gibbs local.

Dada la definición de sistema en equilibrio local, puede introducirse el concepto de temperatura absoluta de equilibrio local $T_{\text{equilibrio local}}(P)$, así como el de densidad entrópica en puntos en equilibrio local $s_{\text{equilibrio local}}(P)$.

11.1.1.► Temperatura absoluta $T(P)$ de equilibrio local en un punto P ◄

Sea un sistema (ideal de entrada) que presenta equilibrio-Gibbs local. Para cada punto P del mismo habrá una clase de equivalencia de sucesiones de Cauchy de temperaturas absolutas T que se obtienen para P estableciendo una sucesión de cubos en torno a P en equilibrio-Gibbs tal que $E = \text{cte}$. Semejante clase de equivalencia de sucesiones de temperaturas asociada a un punto P de un sistema en equilibrio local es precisamente la temperatura $T_{\text{equilibrio local}}(P)$ para el punto P .

Si un sistema resultare estar en equilibrio-Gibbs, podría vislumbrarse que la distribución de temperaturas absolutas $T_{\text{equilibrio local}}(P)$ para cada punto, que se obtiene por sucesión de conjuntos finitos de cubos en equilibrio-Gibbs tales que $E = \text{cte}$, coincide con la distribución de temperaturas $T(P)$ que se obtendría determinando las temperaturas absolutas para cada punto según proceder similar al expuesto en 9.1.2. (de título “En relación al concepto de temperatura absoluta T ”).

11.1.2.► Concepto de densidad entrópica s_{Gibbs} de equilibrio local en un punto P ◄

Como concepto, la densidad entrópica s_{Gibbs} está derivada del concepto de S_{Gibbs} introducido en la sección 1.3.3. de la 3ª parte. La distribución de $s_{\text{Gibbs}}(P)$ en el dominio de puntos del cuerpo del sistema termodinámico se obtiene estableciendo para cada P una sucesión de conjuntos finitos de cubos en equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$, procediendo sobre ella similarmente a cómo se procede para determinar la densidad entrópica clausiana en un punto considerando el concepto entrópico S clausiano (ver sección 9.1.3., que lleva por título “En relación al concepto de entropía”). Dado que s_{Gibbs} se obtiene para cada punto P mediante sucesiones de cubos en equilibrio-Gibbs, s_{Gibbs} es denominada específicamente densidad entrópica $s_{\text{equilibrio local}}(P)$ para el punto P .

Considerando lo anterior y lo introducido acerca de la posibilidad lógica de sistemas en no equilibrio-Gibbs con equilibrio local, resulta que puede introducirse en principio una densidad entrópica $s_{\text{equilibrio local}}(P)$ en sistemas termodinámicos que no están en equilibrio-Gibbs. En efecto, aunque un sistema en su conjunto no esté en equilibrio-Gibbs, puede que una sucesión de conjuntos de cubos (del sistema a considerar) que van disminuyendo de tamaño se ‘aproxime’ a una sucesión de conjuntos de cubos en estado de equilibrio-Gibbs. Así, puede introducirse en principio una densidad entrópica $s_{\text{equilibrio local}}(P)$ para estos sistemas que no están en equilibrio-Gibbs. Sea $e(P)$ el estado termodinámico hacia el que tiende un cubo cada vez más reducido en torno a un punto P de un sistema que está en un estado de no equilibrio-Gibbs. Si este estado $e(P)$ es el mismo hacia el que tiende un cubo cada vez más pequeño en torno a un punto P de un sistema Si que si está en un estado de equilibrio-Gibbs, entonces se cumple $s_{\text{equilibrio local}}(P) = s(P)$, siendo $s(P)$ la densidad entrópica en P determinada para Si .

Dadas las densidades entrópicas $s_{equilibrio local}(P)$, puede entonces introducirse un concepto de entropía $S_{-equil \alpha}$ para ciertos sistemas (en principio posibles) en estados que no están en equilibrio-Gibbs, mediante una metrización derivada por ley natural (sobre dicho tipo de metrización, ver sección 1.4.1.5. de la 2ª parte). En efecto, dado que S_{Gibbs} es función extensiva, puede introducirse, por metrización derivada por ley natural, la siguiente definición: $S_{-equil \alpha} \equiv \int s_{equilibrio local}(P) \cdot dV$.

La función $S_{-equil \alpha}$ cumple las mismas leyes que la entropía S_{Gibbs} . Ya que se cumple la igualdad $s(P) = s_{equilibrio local}(P)$, se cumplirá que la entropía S_{Gibbs} , de un sistema con la misma distribución de densidad entrópica que un sistema S_i^* dado en estado de no equilibrio-Gibbs, es tal que $S_{Gibbs} = S_{-equil \alpha}$.

Prigogine aplicó indistintamente tanto el concepto entrópico $S_{-equil \alpha}$ como el concepto entrópico S^* (que se expone en la sección 9.1.3.). Ahora bien, resulta que Prigogine denotó ambos conceptos con el mismo término, lo cual implica más bien que los consideraba empíricamente equivalentes.

11.2. Extensión de la concepción de interacción entre sistemas en la termodinámica de Gibbs

A diferencia de Clausius, en lo que respecta al dominio empírico de partida Gibbs no consideró uno delimitado al de la tecnociencia de las máquinas térmicas sino uno que abarque las interacciones espaciotemporales sin más que pueden observarse entre sistemas termodinámicos en general. Ahora bien, Gibbs tuvo muy presente como referencia la termodinámica de Clausius.

Las interacciones básicas en la termodinámica de Gibbs son las de trabajo, calor y la denominada interacción química, aunque bien cierto es que estas interacciones no aparecen explícitamente en esta termodinámica (sino implícitamente). En la sección 2.1. de la 4ª parte fueron consideradas dichas interacciones en el contexto de los estados de equilibrio-Gibbs, que es el contexto en el que dichas interacciones son lo más simples posibles. De lo que se trata a hora es de abordar el tema de dichas interacciones en el contexto de la extensión de la termodinámica de Gibbs.

La mecánica de Newton, que es la mecánica subyacente de la termodinámica de Gibbs propiamente dicha, permite inferir las leyes de los procesos de trabajo en procesos conformados por estados de equilibrio mecánico, y también permite inferir leyes de procesos de trabajo en procesos conformados por estados de no equilibrio mecánico. Sin embargo, no puede hablarse de entrada de un conjunto de leyes preestablecido para inferir las leyes de los procesos caloríficos, ya sea para el caso de los procesos cuasiestáticos (los conformados por estados de equilibrio-Gibbs) o para el caso de los procesos no cuasiestáticos. Así, si se tiene en cuenta la sección 2.1. de la 4ª parte, Gibbs de entrada determina las leyes de los procesos caloríficos estudiando las leyes de los procesos de trabajo y las relaciones entre los procesos de trabajo y los procesos caloríficos. En vida, Gibbs realizó tal estudio limitándose prácticamente al ámbito de los estados de equilibrio-Gibbs. En pos de extender las ideas subyacentes de Gibbs, de lo que se trata ahora es de estudiar las interacciones de calor y trabajo en el ámbito de los estados de no equilibrio.

Si las leyes de los procesos de trabajo en el equilibrio mecánico se pueden deducir de las leyes generales de los procesos de trabajo que abarquen el ámbito del no equilibrio, las leyes de los procesos caloríficos en el equilibrio-Gibbs se han de poder deducir en principio de ciertas leyes más generales de los procesos caloríficos (si es que existen) que abarquen el ámbito del no equilibrio. Esta idea queda reforzada por el cumplimiento de la

equivalencia entre procesos de trabajo W con procesos caloríficos Q , implícita en la igualdad $dE = dQ + dW$, que el mismo Gibbs tuvo en consideración.

Para concretar este conjunto de ideas introducidas para extender las ideas aplicadas en la termodinámica de Gibbs, se consideran de entrada las leyes que relacionan procesos de trabajo W con los parámetros de estado de los sistemas, puesto que a fin de cuentas lo que se pretende principalmente, en última instancia, es determinar cómo evolucionan los valores de los parámetros termodinámicos del sistema.

Las fórmulas que relacionan W con los parámetros termodinámicos de un sistema pueden ser muy variadas si se trata de estados de no equilibrio mecánico. Ahora bien, todas estas fórmulas tienen en común que se refieren a casos en que la distribución de presiones no es uniforme en el sistema termodinámico.

Por otra parte, en principio se ha de cumplir que de las fórmulas válidas para procesos caloríficos en no equilibrio-Gibbs ha de inferirse la de procesos caloríficos en equilibrio-Gibbs, ya que cabe suponer en principio que de las primeras se deducen las segundas, de la misma manera que las fórmulas de procesos de trabajo en equilibrio mecánico son deducibles de las de procesos de trabajo en condiciones de no equilibrio mecánico.

También se ha de considerar en principio, dado que las leyes más generales sobre procesos caloríficos han de abarcar todas las leyes empíricas conocidas sobre procesos caloríficos, que la ley de la que se deduzca lo concerniente a procesos caloríficos en equilibrio-Gibbs ha de incluir también, de alguna manera, la *Ley de Fourier*. La *Ley de Fourier* implementa el concepto de flujo calorífico q . Por tanto, la ley más general buscada para procesos caloríficos ha de incluir el concepto de flujo calorífico q . En definitiva, al respecto de los conceptos que ha de incluir una ley más general sobre procesos caloríficos en la extensión de la termodinámica de Gibbs, ésta ha de incluir el concepto de q (lo cual implica su vez que la coordenada temporal t esté más explícita entonces), ha de incluir el concepto entrópico S_{Gibbs} , ha de incluir el concepto de distribución no uniforme de p , y ha de ser compatible con $dE = dQ + dW$, sin olvidar que de ella ha de poderse deducir $dE = TdS + pdV$ para procesos cuasiestáticos de fluidos homogéneos, etc.

11.2.1. ► Producción entrópica σ en un punto P con equilibrio local ◀

El concepto de producción entrópica por unidad de volumen (σ) es un concepto general no restringido necesariamente al ámbito de los sistemas termodinámicos con equilibrio local, a pesar de que fuese aplicado por 1ª vez en dicho ámbito.

Para definir $\sigma(P)$, siendo P un punto cualquiera del cuerpo de un sistema termodinámico, primero se introduce el concepto de producción entrópica de un sistema termodinámico.

Producción entrópica en un proceso Pr (ΔS_i):

Sea un proceso Pr que afecta a un sistema. Sea $\Delta S(Pr)$ incremento de entropía para un proceso Pr , siendo $S = S_{-equil\alpha}$ ($S_{-equil\alpha} \equiv \int s_{equilibrio\ local}(P).dV$) cuando el sistema dado está en no equilibrio con hipotético equilibrio local, y $S = S_{Gibbs}$ cuando el sistema está en equilibrio-Gibbs. La producción entrópica ΔS_i asociada a Pr es la contribución a $\Delta S(Pr)$ exclusivamente asociada a las interacciones entre las partes del sistema dado.

Densidad volúmica de producción entrópica para un proceso Pr ($\sigma(Pr)$):

Empleando enunciados condicionales contrafácticos, y de manera similar a cómo se define s , se puede definir una densidad volúmica $\sigma(Pr)$ de producción entrópica en un proceso Pr . Como función, el valor de σ se determina para cada un punto P del cuerpo del sistema termodinámico a considerar. Para cada punto P , considérese el siguiente tipo de gráfica en la que figura, en el eje de ordenadas, la producción entrópica $\Delta S_{i\ rest}$, que es una función cuyo recorrido se va obteniendo restándole a ΔS_i del cuerpo dado la de la parte del

mismo correspondiente a un cubo en torno al punto P que progresivamente va disminuyendo de volumen en torno a P :

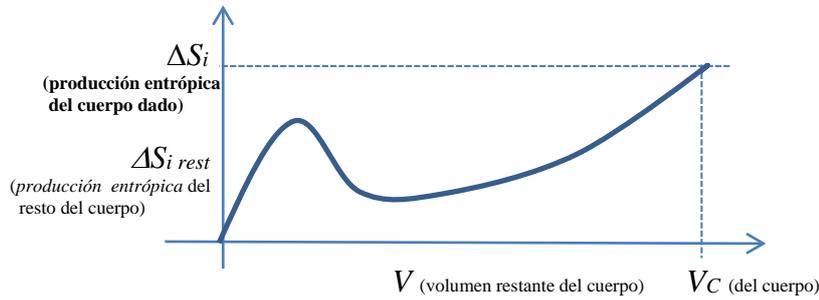


Figura 14

Gráfica asociada a un punto P cualquiera dado del cuerpo a considerar

$\sigma(P)$ resulta ser la pendiente de la curva de $\Delta S_i \text{ rest}$ para el punto $(\Delta S_i, V_C)$ de la curva de la gráfica asociada al punto P a considerar. Así, $\sigma(P)$ se define con el siguiente enunciado condicional contrafáctico: $\sigma(P)$ es el valor de $[\Delta(\Delta S_i \text{ rest})]$ por unidad de incremento de volumen ($[\Delta(\Delta S_i \text{ rest})]/\Delta V$) que habría después de producirse $V = V_C$ si después de producirse $V = V_C$ fuese uniforme la variación de $\Delta S_i \text{ rest}(V)$ y la variación de $\Delta S_i \text{ rest}(V)$ antes de $V = V_C$ fuese la que efectivamente es. En resumen, $\sigma(P) = \frac{d(\Delta S_i)}{dV}(P)$.

Puede argumentarse que si en vez de emplear un cubo para construir una gráfica tal se empleara cualquier otra figura de 3 dimensiones, o incluso una concatenación de varios tipos de figuras tridimensionales, el resultado para $\sigma(P)$ sería el mismo que el obtenido en función de la definición anterior.

Así, dado un sistema termodinámico, a cada punto P del cuerpo del sistema termodinámico se le puede asociar un enunciado condicional contrafáctico relativo a la densidad volúmica de producción entrópica. Se puede aplicar entonces la interpretación lógico-conceptual del *Teorema Fundamental del Cálculo* para llegar a la conclusión de que se ha de cumplir $\Delta S_i = \int_{Pr_{Si}} \sigma dV$, teniendo presente que el valor ΔS_i cuando se trata de

un sistema Si cuya distribución de σ puede describirse con un espectro finito de condicionales contrafácticos puede calcularse por medio de una suma finita de términos $\Delta S_i j$ correspondientes a cubos tales que ΔS_i está distribuida uniformemente.

Se advierte que en la expresión $[\Delta(\Delta S_i \text{ rest})]/\Delta V$ el 1er “ Δ ” significa incremento de la función $g(V) = \Delta S_i \text{ rest}(V)$ (siendo V el volumen de un cubo variable en torno a un punto P), y que el 2º “ Δ ” significa incremento entrópico (a causa de interacciones internas) en el proceso Pr dado.

No puede decirse que en general se cumple $\sigma(P) \geq 0$, como tampoco puede decirse lo contrario en general. Véase que no puede decirse en general que $\sigma(P) \geq 0$.

Sea el caso de un sistema termodinámico formado inicialmente por dos subsistemas A y B de diferentes temperaturas $T_A > T_B$. Seguidamente se producirá un proceso Pr que tiene asociado un flujo calorífico desde el subsistema A al subsistema B . Para el subsistema A se cumplirá $\Delta S_A < 0$ y para el subsistema B se cumplirá $\Delta S_B > 0$. Esto implica, dada la definición de $\sigma(P)$ para un proceso Pr , que $\sigma(P) < 0$ en los puntos de A . En efecto, si al respecto se construye una gráfica del mismo tipo que la anterior, se obtendría algo del siguiente tipo asociado a una función monótonamente decreciente, suponiendo que la parte restante abarca el subsistema B :

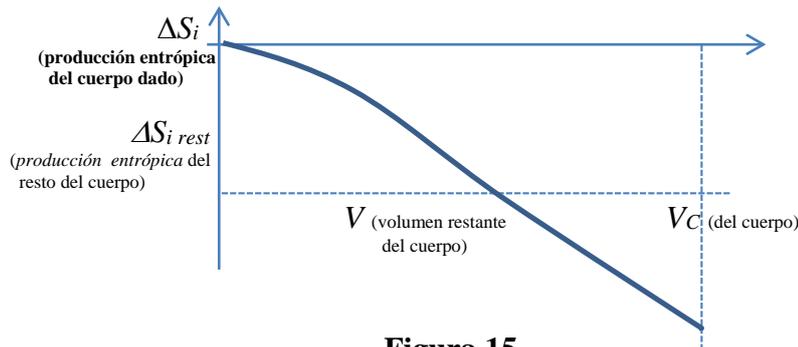


Figura 15

Se observa que la pendiente de la función $\Delta S_{i \text{ rest}}(V)$ tienen pendiente negativa para V tal que $V = V_C$. Por tanto, para todos los puntos P del subsistema A se cumple $\sigma(P) < 0$.

Sin embargo, para el principal tipo de equilibrio local (equilibrio local a $E = \text{cte}$) puede argumentarse que si partiendo de una situación de equilibrio local a $E = \text{cte}$, y seguidamente deja de estarlo pero manteniéndose la ligadura $E = \text{cte}$, entonces se cumplirá $\sigma(P) \geq 0 \forall P$ (considérese que, tal y como se ha definido aquí $\sigma(P)$, $\sigma(P)$ corresponde a un proceo Pr dado).

Un sistema en no equilibrio-Gibbs pero en equilibrio local a $E = \text{cte}$ puede vislumbrarse como un *continuum* de sistemas adiabático-Clausius. Este tipo de sistema se obtiene como límite de una serie de conjuntos de subsistemas que no están en equilibrio pero a $E = \text{cte}$. En el contexto de la termodinámica de Gibbs, un sistema en no equilibrio a $E = \text{cte}$ seguirá un proceso adiabático-Clausius (para acabar de aclarar esto ver la sección 1.3.3. (parte 3) lo expuesto sobre sistemas en no equilibrio a $E = \text{cte}$). Dado esto, un sistema en no equilibrio con equilibrio local a $E = \text{cte}$ será límite de una serie de conjuntos de sistemas adiabático-Clausius en no equilibrio. Si no fuese así, no podría obtener como límite un sistema en no equilibrio. Finalmente dado que todos los elementos de dicha serie son retículos de sistemas adiabático-Clausius en no equilibrio, el retículo límite de la serie se ha de considerar como un *continuum* de sistemas adiabático-Clausius.

Ahora bien, en el contexto de la termodinámica de Gibbs, para todo sistema adiabático-Clausius en no equilibrio siempre se cumple

- $\Delta S > 0$ en lo relativo al proceso que subsigue hacia el estado de equilibrio-Gibbs,
- $Q = 0$ (es decir, no hay interacción calorífica sistema-entorno).

El anterior punto b) indica que para un sistema adiabático-Gibbs la entropía no puede variar como consecuencia de interacciones sistema-entorno, sino por interacciones internas. Dado esto último y que ΔS_i es incremento de entropía que no se debe a interacciones con el entorno, $\Delta S_i = \Delta S > 0$ para un retículo cualquiera de sistemas a $E = \text{cte}$ en no equilibrio que pertenece a una serie de retículos que ‘tiende’ hacia un sistema en equilibrio local a $E = \text{cte}$.

Ahora bien, ¿en el contexto habitual de la termodinámica extendida de Gibbs, a qué corresponde ΔS_i ? ΔS_i corresponde a la producción entrópica de evolución al estado de equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$ desde un estado a considerar en un instante t . Así es considerando que en la termodinámica de Gibbs todo sistema en no equilibrio tiende a acabar finalmente en un estado de equilibrio-Gibbs.

Dado lo expuesto anteriormente, se concluye, para cualquier parte del propio sistema límite de la referida serie de conjuntos de subsistemas, que la producción entrópica ΔS_i en un proceso hacia el equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$ es tal que $\Delta S_i > 0$.

Considérese entonces la densidad volúmica de producción de entropía $\sigma(P)$ relativa a procesos hacia estados de equilibrio a $E = \text{cte}$. Dado que S en general es una magnitud

extensiva, para un tipo de gráfica como la presentada en la introducción de concepto de densidad volúmica de producción entrópica se obtiene ahora una función monótona creciente, por lo que, dada la definición de $\sigma(P)$, un sistema de tal tipo cumple $\sigma(P) > 0 \forall P$, pues siempre será positiva la pendiente de dicha gráfica directamente asociada a $\sigma(P)$.

Para un sistema que permanece en equilibrio-Gibbs a $E = \text{cte}$ se cumple $\Delta S = 0$ durante el proceso Pr a considerar. En tal caso se cumple $\Delta S_i = 0$ (producción entrópica que hay si se permanece en equilibrio-Gibbs). Así, en general, teniendo en cuenta esto acabado de afirmar y lo expuesto anteriormente, con un Pr dado se cumple la siguiente desigualdad para todo sistema en equilibrio local a $E = \text{cte}$:

$$\sigma(P, t) \geq 0 \quad (*)$$

Además, resulta que si el sistema en equilibrio local Gibbs a $E = \text{cte}$ deja de estarlo pero manteniéndose $E = \text{cte}$, se cumple la siguiente desigualdad:

$$\sigma(P) > 0 \quad (**)$$

Dado lo expuesto, es clave tener en cuenta que estos resultados se han deducido para cuando hay equilibrio local a $E = \text{cte}$. Esto implica que si no tendiese a cero (a medida que menguan los subsistemas a considerar) el flujo energético entrante asociado a la interacción subsistema-entorno más el surtiente asociado a la misma interacción, no se podrían mantener dichos resultados relativos a la producción entrópica. Así, condición necesaria para que se cumplan dichos resultados es que el flujo de energía entrante por interacción externa más el surtiente por interacción externa sean iguales para cada volumen 'infinitesimal'. Cuando se da dicha circunstancia relativa a los flujos energéticos se dice que el sistema está en estado estacionario si hay equilibrio local Gibbs; así, los sistemas en estado estacionario son los sistemas que no están en equilibrio-Gibbs pero sí en equilibrio local Gibbs.

De manera similar a cómo se define $\sigma(P, t)$, se puede definir una densidad másica de producción entrópica $\hat{\sigma}(P, t)$. De manera similar a cómo se demuestra que $\sigma(P, t) \geq 0$ se puede demostrar $\hat{\sigma}(P, t) \geq 0$.

Por otra parte, se puede plantear introducir el concepto de variación de energía interna por unidad de volumen (\checkmark) para un proceso Pr que afecte a un sistema con equilibrio local a $S = \text{cte}$. La definición de \checkmark se establece de manera paralela a cómo se establece el concepto de σ . En la sección 10.4. se expone que los sistemas a $S = \text{cte}$ tienden a tener energía mínima, es decir, $\Delta E < 0$ para sistemas en no equilibrio a $S = \text{cte}$. Dado esto, de manera paralela a cómo se argumenta que $\sigma > 0$ para los sistemas en no equilibrio con equilibrio local tal que $E = \text{cte}$, se puede argumentar $\checkmark < 0$ para los sistemas en no equilibrio con equilibrio local a $S = \text{cte}$.

Dado que un sistema en equilibrio que es un *continuum* de sistemas en equilibrio-Gibbs a $S = \text{cte}$ cumple $\Delta E = 0$, en general se cumple $\checkmark \leq 0$ para los sistemas en equilibrio local a $S = \text{cte}$.

Densidad volúmica de producción entrópica por unidad de tiempo en un proceso Pr

$$-\frac{d\sigma(P, t)}{dt} \quad (\text{o } \dot{\sigma}(P)):-$$

En el contexto de la extensión de la termodinámica de Gibbs, resulta que $\frac{d\sigma(P, t)}{dt}$ (o $\dot{\sigma}(P)$) es una magnitud más importante que $\sigma(P)$ a la hora de realizar predicciones.

En 1^{er} lugar se ha de afirmar que la expresión " $\frac{d\sigma(P, t)}{dt}$ " no se puede tomar en sentido literal, es decir, como un incremento de la función $\sigma(P, t)$ por unidad de tiempo. Para

denotar el concepto de densidad volúmica de producción entrópica por unidad de tiempo es más adecuada la expresión $\frac{d^2 S_i}{dV dt}$.

En principio puede introducirse el concepto de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ para cualquier evolución termodinámica tal que $S_{i\text{rest}}(V,t)$ sea función diferenciable. Para introducir conceptualmente $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ se recurre nuevamente a los enunciados condicionales contrafácticos.

1° se introduce para ello $\frac{dS_{i\text{rest}}(V,t)}{dt} \cdot \frac{dS_{i\text{rest}}(V,t)}{dt}(t)$ es la pendiente $\frac{dS_{i\text{rest}}(V,t)}{\Delta t}$ que habría después del instante t si después del instante t fuese uniforme $\frac{\Delta S_{i\text{rest}}(V,t)}{\Delta t}$ y la función $S_{i\text{rest}}(V,t)$ antes del instante t fuese como *de facto* es. Una vez establecida la función $\frac{dS_i}{dt}(t)$, fijados un punto P y un instante t se determina $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ determinando la

pendiente $\frac{\Delta\left(\frac{dS_{i\text{rest}}(t)}{dt}\right)}{\Delta V}$ que habría después de producirse $V = V_C$ si después de producirse $V = V_C$ fuese uniforme la variación de $\left(\frac{dS_{i\text{rest}}}{dt}(t)\right)(V)$ (con respecto a V) y la función $\left(\frac{dS_{i\text{rest}}}{dt}(t)\right)(V)$ antes de $V = V_C$ fuese la que efectivamente es. Esto es, $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$

es el valor de $\frac{\Delta\left(\frac{dS_{i\text{rest}}(t)}{dt}\right)(V)}{\Delta V}$ que habría después de producirse $V = V_C$ si después de producirse $V = V_C$ fuese uniforme la variación de $\left(\frac{dS_{i\text{rest}}}{dt}(t)\right)(V)$ y la función $\left(\frac{dS_{i\text{rest}}}{dt}(t)\right)(V)$ antes de $V = V_C$ fuese la que efectivamente es.

$\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ es a fin de cuentas una pendiente del tipo $\frac{\Delta\left(\frac{\Delta S_{i\text{rest}}(t)}{\Delta t}\right)}{\Delta V}$. Por la definición dada de $\Delta S_{i\text{rest}}$, y las propiedades de toda función de entropía S , $\frac{\Delta S_{i\text{rest}}}{\Delta t}(t)$ es $\forall t$ una magnitud extensiva como función de V .

Una vez definido $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$, es necesario determinar en qué condiciones puede decirse que existe $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$.

Lo primero a considerar al respecto es que el concepto de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ se deriva en principio del concepto de entropía de S_{Gibbs} de Gibbs, y resulta que esta entropía se define para estados de equilibrio-Gibbs. Podría derivarse para otras magnitudes entrópicas, pero en el contexto de la extensión de la termodinámica de Gibbs sólo la entropía S_{Gibbs} es la que puede considerarse de entrada a falta de introducir nuevas hipótesis *a posteriori*.

En el dominio de sistemas en equilibrio local puede hablarse de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ por la propia definición de equilibrio local a $E = \text{cte}$. En efecto, razonando heurísticamente, un sistema en equilibrio local es un *continuum* límite de subsistemas en estados 'infinitamente'

próximos a un estado de equilibrio-Gibbs pero obtenidos empezando con sistemas que no necesariamente están en estado de equilibrio-Gibbs. Pero al ser ‘infinitamente’ próximos a un estado de equilibrio-Gibbs puede definirse para cada uno de estos sistemas magnitudes ‘infinitamente’ próximas a las mismas magnitudes que se definen para los sistemas en estado de equilibrio-Gibbs. Pero puede decirse que dos magnitudes ‘infinitamente’ próximas son iguales. Por tanto, para sistemas con equilibrio local pueden introducirse las mismas magnitudes de densidad (densidad entrópica, densidad volúmica, densidad energética) que las densidades de sistemas en equilibrio-Gibbs. Así, puede introducirse $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ para sistemas en no equilibrio en equilibrio local.

Introduciendo nuevas hipótesis plausibles podría introducirse en principio una magnitud entrópica para estados en no equilibrio sin equilibrio local, y con ello sería plausible poder introducir un concepto extendido de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ ($\frac{d\sigma^*(P,t)}{dt}$). Una magnitud $\frac{d\sigma^*(P,t)}{dt}$ puede obtenerse de un concepto de entropía S^*_{Gibbs} establecido en un contexto de estados termodinámicos más allá de los estados de equilibrio-Gibbs. En principio, dado lo expuesto en la sección 1.4.1.7.1., del concepto de S^*_{Gibbs} ha de ser tal que de él se pueda derivar S_{Gibbs} de manera que de las leyes en las que esté implicado S^*_{Gibbs} se han de poder deducir las leyes en las que esté implicado S_{Gibbs} ; por otra parte, dado que en una situación de no equilibrio-Gibbs cabe esperar en principio la existencia de flujo calorífico, es natural pensar que dS^*_{Gibbs} esté implicado en una igualdad en la que esté el flujo calorífico implicado.

Jou, especialista en termodinámica del no equilibrio, introdujo hipótesis para implementar una magnitud entrópica para cierto tipo de sistemas en no equilibrio sin equilibrio local. Así, Jou introdujo también, derivada su S^*_{Gibbs} , una función de densidad de producción entrópica por unidad de tiempo para estos sistemas en no equilibrio sin equilibrio local¹⁵².

Prigogine denomina explícitamente a $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ producción de entropía por unidad de volumen y tiempo, y en efecto aplicaba el concepto. Sin embargo, a la hora de hacer predicciones, otros especialistas en termodinámica han preferido hacer referencia a cantidades específicas (por unidad de masa) en vez de cantidades por unidad de volumen (ver, por ejemplo, Jou y Truesdell). Así, también están como magnitudes importantes en la extensión de las termodinámicas la entropía específica (\hat{s}), la producción de entropía por unidad de masa y unidad de tiempo $-(\frac{d\hat{\sigma}}{dt})$, denominada por David Jou con el término “producción de entropía”-, densidad de masa (ρ), y el denominado flujo de entropía específica (\mathbf{J}_s). La definición de \hat{s} es similar a la de densidad entrópica s , pero en vez de basarse en una función $S_{rest}(V)$ se basa en una función $S_{rest}(m)$. La definición de $\hat{\sigma}$ es similar a la de σ .

Evolución temporal de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$

Dado un sistema para el que se supone que es posible definir un concepto de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$, puede afirmarse de entrada el cumplimiento de una ecuación de balance entrópico. Por

¹⁵²Ver sección II.4 de la siguiente obra de David Jou: *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

ejemplo, Jou ha acostumbrado a aplicar la ecuación $\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \frac{d\hat{\sigma}}{dt}$ ¹⁵³, donde \dot{s} es la derivada temporal de la entropía específica. Una ecuación afín a ésta que se aplica comúnmente es la siguiente que implica el concepto de producción de entropía por unidad de volumen:

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{S_V} = \frac{d\sigma}{dt},$$

donde \mathbf{J}_{S_V} es flujo entrópico referido a un elemento de volumen.

El estudio de la evolución temporal de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ empieza para el ámbito de los sistemas que en el tiempo permanecen en equilibrio local, puesto que se sabe seguro que estos sistemas existen. Dentro de este ámbito se empieza con el estudio de la evolución temporal de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ en el subámbito de sistemas que permanecen en equilibrio local tal que $E = \text{cte}$. Puede demostrarse que en tal subámbito se cumple siempre $\frac{d\sigma(P,t)}{dt} > 0$. Se demostró que para todo sistema en equilibrio local a $E = \text{cte}$ se cumple $\Delta S_{i \text{ rest}} \geq 0$ para todo instante t . Por tanto, dado que siempre $\Delta t \geq 0$, $\frac{\Delta S_{i \text{ rest}}}{\Delta t}(V) \geq 0$ para tales sistemas. Esto implica que $\frac{dS_{i \text{ rest}}}{dt}(V) \geq 0$. Dado que $S_{i \text{ rest}}$ es una función extensiva (pues lo es S), se concluye que $\forall V \frac{\Delta\left(\frac{dS_{i \text{ rest}}}{dt}\right)(V)}{\Delta V} \geq 0$ (habiendo considerado también que ΔV está introducido de manera que $\Delta V > 0$). Dado que $\forall V \frac{\Delta\left(\frac{dS_{i \text{ rest}}}{dt}\right)(V)}{\Delta V} \geq 0$, resulta finalmente, considerando la definición de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$, que $\frac{d\sigma(P,t)}{dt} \geq 0$ para sistemas en equilibrio local a $E = \text{cte}$. Además, resulta que si el sistema en equilibrio local a $E = \text{cte}$ no está en equilibrio, se cumple $\frac{d\sigma(P,t)}{dt} > 0$.

Dado lo expuesto, es clave tener en cuenta que estos resultados se han deducido para cuando hay equilibrio local a $E = \text{cte}$. Esto implica que si no tendiese a cero (a medida que menguan los subsistemas a considerar) el flujo energético entrante asociado a la interacción subsistema-entorno más el surgente asociado a la misma interacción, no se podrían mantener dichos resultados relativos a la producción entrópica. Así, condición necesaria para que se cumplan dichos resultados es que el flujo de energía entrante por interacción externa más el surgente por interacción externa sean iguales para cada volumen 'infinitesimal'. Cuando se da dicha circunstancia relativa a los flujos energéticos se dice que el sistema está en estado estacionario si hay equilibrio local Gibbs; así, los sistemas en estado estacionario son los sistemas que no están en equilibrio-Gibbs pero sí en equilibrio local Gibbs.

Por interacción externa, la energía E de un sistema termodinámico con equilibrio local a $E = \text{cte}$ puede variar en el tiempo ($E(t)$) pero de manera que permanezca en equilibrio local a $E = \text{cte}$ (lo cual no ha de ser necesariamente así). Ahora bien, mientras el sistema permanezca a equilibrio local a $E = \text{cte}$ será límite de serie de retículos de sistemas adiabático-Clausius. Considerando esto y considerando que la interacción externa que

¹⁵³En esta igualdad \mathbf{J}_S es flujo entrópico referido a un elemento de masa.

sufra cada punto del mismo durante la evolución no puede afectar a las interacciones internas del sistema que dan lugar a la producción de entropía, se concluye que en una evolución en la que varíe E en equilibrio local a $E = \text{cte}$ se cumplirá $\forall t$ la desigualdad $\frac{d\sigma(P,t)}{dt} \geq 0$.

De manera similar a cómo se demuestra que $\frac{d\sigma(P,t)}{dt} > 0$ para sistemas en no equilibrio en equilibrio local a $E = \text{cte}$, se demuestra que $\frac{d\hat{\sigma}(P,t)}{dt} > 0$ para sistemas en no equilibrio en equilibrio local a $E = \text{cte}$.

De la misma manera que se introduce el concepto de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ para sistemas con equilibrio local a $E = \text{cte}$, se puede plantear introducir el concepto de $\frac{d\check{\sigma}(P,t)}{dt}$ para sistemas con equilibrio local a $S = \text{cte}$. Sin embargo, en lo relativo a $\frac{d\check{\sigma}(P,t)}{dt}$ para sistemas en que varíe S permaneciendo en equilibrio local a $S = \text{cte}$ no puede realizarse un paralelismo similar a lo que ocurre con el signo de $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ para sistemas en equilibrio local a $E = \text{cte}$ con energía E variable. En efecto, en este caso no tiene sentido hablar de un incremento de energía interna que sólo debe a interacciones internas, pues por interacciones internas no puede variar la energía interna.

En resumen, en lo que respecta a $\frac{d\sigma(P,t)}{dt}$ en sistemas en que varía E permaneciendo en equilibrio local a $E = \text{cte}$, lo siguiente se cumple

$$\rho\dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{sV} = \frac{d\sigma}{dt}$$

$$\frac{d\sigma(P,t)}{dt} \geq 0$$

Dado lo afirmado al principio de la sección 11.2. en principio puede plantearse la existencia de ciertos sistemas en no equilibrio sin equilibrio local de manera que de las magnitudes termodinámicas asociadas puedan derivarse las asociadas a sistemas en equilibrio local. Así, en principio podrían definirse unas magnitudes tales: s^* , \mathbf{J}^*_{sV} y σ^* , con la hipótesis (empleada por David Jou) de que cumplen lo siguiente:

$$\rho\dot{s}^* + \nabla \cdot \mathbf{J}^*_{sV} = \frac{d\sigma^*}{dt}$$

$$\frac{d\sigma^*(P,t)}{dt} \geq 0$$

Dada la exposición que desemboca en la conclusión de que $\frac{d\sigma(P,t)}{dt} \geq 0$ para sistemas en equilibrio local a $E = \text{cte}$, para llegar a la conclusión de que $\frac{d\sigma^*(P,t)}{dt} \geq 0$ para ciertos sistemas sin equilibrio local es necesario que estos sistemas sin equilibrio local sean límite de una serie de conjuntos de subsistemas conformados por sistemas tales que $\Delta S^*_{i \text{ rest}} \geq 0$. Véase esto con más detalle.

La termodinámica de Gibbs prevé algo importante de lo que ocurre a continuación cuando un sistema termodinámico que está en equilibrio-Gibbs deja de estarlo seguidamente. Lo que ocurre según Gibbs es que el sistema evoluciona hacia otro estado de equilibrio-Gibbs si se mantienen las nuevas ligaduras. Ahora bien, cuando el sistema pasa a un *status* de no equilibrio desde un *status* de equilibrio-Gibbs el conjunto de

parámetros de estado cambia, para subsiguientemente pasar a un *status* de equilibrio-Gibbs tras el *status* de no equilibrio. De hecho, de un *status* de equilibrio-Gibbs el sistema puede pasar cuasiinstantáneamente a cualquier tipo de *status* de no equilibrio (por ejemplo, extrayendo simplemente alguna ligadura el sistema puede pasar a tener en un seno interno un flujo cualquiera calorífico). Así, si a un *status* de no equilibrio obtenido de un sistema de equilibrio-Gibbs se le puede asociar una magnitud de entropía S^* asociada a una equivalencia $Q-W$ (de la misma manera que S_{Gibbs} está asociada a una equivalencia $Q-W$) tal que la entropía S_{Gibbs} se puede derivar de S^* por concreción, es natural pensar en la posibilidad de que se cumpla $\Delta S^*_{i\ rest} \geq 0$, puesto que de una propiedad de S^* se ha de poder deducir $\Delta S_{Gibbs\ i\ rest} \geq 0$, y es que en *status* de equilibrio-Gibbs se cumpliría necesariamente $S_{Gibbs} = S^*$. Esta concatenación de afirmaciones constituiría justificación

(que no una demostración) de una de las hipótesis aplicadas por Jou: $\frac{d\sigma^*(P,t)}{dt} \geq 0$ ¹⁵⁴.

11.2.2. ► Ecuaciones diferenciales a considerar de la dinámica ◀

A la hora de establecer predicciones sobre cómo evoluciona un sistema termodinámico es necesario considerar también las ecuaciones de la dinámica, y es que éstas tienen implicadas magnitudes a su vez implicadas en las ecuaciones propiamente termodinámicas. Las ecuaciones de la dinámica a considerar en principio pueden ser de la dinámica de fluidos (si el sistema termodinámico es un fluido) o bien de la dinámica de los sólidos (ya sean deformable o no).

11.2.2.1. Ecuaciones diferenciales fundamentales a considerar de la dinámica de fluidos

El movimiento de un fluido puede escribirse de dos maneras: desde el punto de vista lagrangiano, y desde el punto de vista euleriano. En el enfoque lagrangiano el movimiento de una partícula individual se sigue en su movimiento a través del espacio. El enfoque lagrangiano normalmente se restringe para el estudio de mecánica de sólidos, y para fluidos se prefiere el enfoque euleriano. La aplicación del punto de vista euleriano consiste en vislumbrar en el espacio ocupado por el sistema un campo de valores de parámetros sistémicos, y para ello se determina, para cada instante t y cada punto P , el estado de la partícula que ocupa el punto P en el instante. Desde el punto de vista euleriano, la ecuación diferencial relativa al *Principio de Conservación de la Masa* es la siguiente

(ecuación de balance de materia): $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0$.

David Jou introdujo una ecuación diferencial para el balance de masa en fluidos, también desde el punto de vista euleriano. Esta ecuación diferencial, que en principio ha de ser equivalente a la anterior, es la siguiente: $\rho \dot{v} = \nabla \cdot \mathbf{v}$, donde v es el volumen específico ($v = 1/\rho$).

La ecuación diferencial relativa al *Principio de Conservación de la Cantidad de Movimiento* en fluidos es la siguiente (ecuación de balance de cantidad de movimiento):

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \cdot \mathbf{F},$$

donde \mathbf{P} es el tensor de presiones, \mathbf{F} la fuerza sobre la unidad de masa del fluido debida a campos exteriores.

¹⁵⁴Ver al respecto, por ejemplo, sección II.4 de *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles* (David Jou). Ver detalls bibliogràfics en la bibliografia.

Comentarios previos

Desde un punto de vista fáctico, Carathéodory se atiene al contexto de los hiperaidealizados estados de equilibrio de Gibbs, aunque se ha de señalar que la concepción de estado de equilibrio en Carathéodory no es la misma que la de Gibbs. Ahora bien, con Carathéodory se inicia una actitud de prurito de rigor lógico de conseguir una termodinámica a partir de información exclusivamente empírica e intersubjetiva. Para satisfacer este prurito acaba considerando inadecuado implementar el concepto de calor, pues aparte de considerarlo demasiado teórico también lo consideraba, como también opinaba J. Perrin¹⁵⁵, un elemento de sobredeterminación en Termodinámica; en palabras de Carathéodory: “*Es posible desarrollar la teoría entera sin asumir la concepción de calor, que es una magnitud de una naturaleza diferente a las cantidades mecánicas normales.*”¹⁵⁶

Contexto de la teoría en cuanto a su relación con la mecánica estadística:

La termodinámica de Carathéodory, al igual que la de Clausius, es una termodinámica cuya justificación microscópica requiere hacer referencia procesos (mientras que la de Gibbs requiere hacer referencia sobre todo a estados de equilibrio); ahora bien, del hecho de que la termodinámica de Carathéodory tenga una base más implicada con los objetivos de la física (no hace referencia explícita a las máquinas térmicas), junto con que su formulación esté más estructurada lógicamente y matemáticamente, da lugar a que quepa esperar que con ella sea más logizada la posible relación que pueda hacerse entre entropía termodinámica y entropía de Boltzmann generalizada.

Términos primitivos: sistema, frontera, estado, energía interna (ϵ), volumen (V), presión (p), cantidad de sustancia (m_β), pared.

■ Comentario respecto al término “estado” en Carathéodory:

El concepto de estado sistémico en Carathéodory es similar al de Clausius, pero en los axiomas de Carathéodory está introducida explícitamente una parametrización relativa a los estados de los sistemas termodinámicos que considera. De hecho, su parametrización está introducida en el siguiente fragmento de la susodicha traducción estadounidense de su artículo *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*:

“Thus, the systems S that we wish to consider are defined when certain properties are associated with them in such a way that they characterize them completely.

For this purpose we consider an arbitrary equilibrium state of S and examine its phases $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$ one by one. With each phase ϕ_j we associate two kinds of properties: first certain characteristics that define the chemical composition of ϕ_j so that we can enumerate the substances and compounds that occur in ϕ_j ; secondly, we indicate numerical values that obtained with the aid of measurements. These numbers represent the following quantities:

- a. the total volume v_j of phase ϕ_j .
- b. the pressure p_j exerted by the phase under consideration on the contiguous bodies

¹⁵⁵Ver, por ejemplo, el capítulo VII de la parte II sobre ciencia contemporánea de *Historia General de las Ciencias* (Taton). Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

¹⁵⁶Fragmento extraído de la traducción estadounidense, a cargo de J. Kestin, de *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik* en *Math. Ann.* (Berlin), 67, 355-386 (1909).

c. the amounts $m_{1j}, m_{2j}, \dots, m_{\beta j}$ of the various substances and compounds that exist in every unit volumen of ϕ_j .¹⁵⁷

■ Del fragmento indicado se desprende que Carathéodory caracteriza los estados termodinámicos con una determinada parametrización, lo cual limita implícitamente el tipo de estados termodinámicos que de hecho considera¹⁵⁸, mientras que en Clausius esto no es así de entrada.

La parametrización que introduce Carathéodory para describir los estados termodinámicos que considera es tal que con ella puede describir un determinado tipo estados, que el califica explícitamente de equilibrio; sin embargo, el concepto de estado de equilibrio en Carathéodory no es el mismo que el estado de equilibrio de Gibbs. Para Carathéodory, lo esencial de los estados de equilibrio es que son *status* tales que ninguna variable sistémica propiamente mecánica cambia de valor, pero Carathéodory no se planteó con su termodinámica la idea de que los sistemas llegan a invariablemente un equilibrio si las ligaduras externas son fijadas.

Más concretamente, Carathéodory considera que si el *status* de un sistema es tal que los parámetros cuyos valores permanecen constantes son p_i, V_i y m_{ij} (i corresponde a uno de los subsistemas homogéneos del sistema), entonces el sistema está en un estado de equilibrio-Carathéodory. Así, a cada estado posible de equilibrio-Carathéodory se le asocia una reunión de los valores de presión (p_j) de cada una de las partes homogéneas (o fases ϕ_j) del sistema, una reunión de los valores de volumen (V_j) de cada una de las fases ϕ_j , y una reunión de las n -tuplas $(m_{1j}, m_{2j}, \dots, m_{\beta j})$ que señalan sendas masas de las diferentes sustancias químicas presentes en cada una de las fases ϕ_j .

Un punto clave a destacar de lo anterior es que Carathéodory, al igual que Gibbs, considera también, como parámetros de estado, sendas cantidades de materia de las especies químicas presentes en el sistema. Esto indica que Carathéodory, al igual que Gibbs pero a diferencia de Clausius, considera también (implícitamente) la acción química de las especies químicas (ver sección 1.3.2. de la parte 3). Que respecto al tema de la acción química sigue a Gibbs queda relativamente explícito en una frase del mencionado artículo donde incluye la expresión “following Gibbs” al referirse a los sistemas como entidades formadas por diferentes partes homogéneas o fases (ver también nota 150).

Ahora bien, se ha de advertir, no obstante, que para aplicar sus axiomas Carathéodory utiliza unos parámetros diferentes a los introducidos anteriormente (aunque obtenidos de éstos por transformación matemática), que el denominó de configuración $(x_1, x_2, x_3, \dots,$

¹⁵⁷ Fragmento extraído de la susodicha traducción de Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik en *Math. Ann.* (Berlin), 67, 355-386 (1909). Ha quedado así la traducción de dicho fragmento al español:

“Así, los sistemas S que nosotros deseamos considerar están definidos cuando ciertas propiedades están asociadas con ellos de tal manera que las mismas los caracterizan completamente.

Para este propósito consideramos un arbitrario estado de equilibrio de S y examinamos sus fases $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$ una por una. Para cada fase ϕ_j asociamos dos tipos de propiedades: 1º, ciertas características que determinan la composición química de ϕ_j de manera que podamos enumerar las sustancias y compuestos presentes en ϕ_j ; 2º, indicamos valores numéricos que son obtenidos con la ayuda de medidas. Estos números representan las siguientes cantidades:

- a. el volumen total v_j de fase ϕ_j .
- b. la presión p_j ejercida por la fase considerada sobre los cuerpos contiguos
- c. las cantidades $m_{1j}, m_{2j}, \dots, m_{\beta j}$ de las diversas sustancias y compuestos que existen en cada unidad de volumen de ϕ_j .”

¹⁵⁸ Estos estados de Carathéodory están directamente relacionados con los de equilibrio-Gibbs aunque conceptualmente no sean lo mismo. De hecho, a diferencia de Gibbs, Carathéodory no se planteó principios variacionales termodinámicos.

x_n). Puede decirse siempre que el número de los parámetros de configuración es menor o igual que el de los introducidos anteriormente.

Al igual que los parámetros de $p_i V_i$ y m_{ij} , los parámetros de configuración x_k son tales que con ellos pueden describirse estados de equilibrio-Carathéodory. Es clave señalar que la aplicación de los axiomas de Carathéodory se restringe a un determinado dominio de procesos (describibles de entrada con los parámetros $p_i V_i$ y m_{ij}) que el denomina cuasiestáticos. Estos procesos cuasiestático-Carathéodory son afines a los procesos cuasiestáticos de Gibbs pero conceptualmente no son lo mismo. Más adelante se definen con más precisión en qué consisten los procesos cuasiestáticos-Carathéodory.

Conceptos matemáticos implicados en los postulados básicos

Punto límite de un conjunto E: punto x (perteneciente o no a E) respecto al que existen puntos de E arbitrariamente próximos a x , pero no todos los puntos arbitrariamente próximos a x son de E.

Punto interior de un conjunto E: punto x tal que pertenece a E y todos los puntos suficientemente próximos a él pertenecen también a E.

Conjunto abierto: conjunto tal que todos sus puntos son interiores

Conjunto cerrado: conjunto que contiene todos sus puntos límite.

Entorno de un punto x: un subconjunto N de un dominio G es un entorno de x si N es un superconjunto de un conjunto abierto F que contiene a x :

$$x \in F \subset N, \text{ donde } F \text{ es un conjunto abierto.}$$

Entorno cerrado: entorno de un punto que consiste en un conjunto que además es cerrado.

Términos derivados implicados en los postulados básicos

Fase j (ϕ_j): parte homogénea del sistema que se distingue (o caracteriza) por tener asignada, de manera operacional e intersubjetiva, un valor de presión (p_j) y otro de volumen (V_j), que en principio pueden ser diferentes a los valores del par (p_k, V_k) de otra fase ϕ_k diferente y homogénea del sistema.

Dominio de todos los estados posibles(G): espacio cartesiano de dimensión arbitraria ($n+1$) consistente en la reunión de todas las $n+1$ -tuplas, asociadas a un conjunto de $n+1$ variables de parametrización de los estados termodinámicos. Este conjunto de variables consiste en una variable no asociada al trabajo mecánico y n variables para describir las deformaciones mecánicas que determinan el trabajo asociado al sistema termodinámico S a considerar. Las $n+1$ variables son el análogo termodinámico de las variables generalizadas de la mecánica.

■ Vaso (Γ): recipiente que contiene al sistema, cuyas paredes lo separan del ambiente.

■ Pared adiabática: es una pared que puede conformar vasos cerrados tales que si contienen un sistema en equilibrio, los valores asociados a sus estados (V_j, p_j, m_{kj}) permanecen invariables cuando se producen procesos externos tales que no deforman las paredes del vaso dado.

■ Proceso: sucesión de estados encadenados que se presenta en la evolución del sistema considerado.

■ Proceso adiabático: tipo de proceso que corresponde a los procesos asociados a los sistemas introducidos en vasos de paredes adiabáticas.

■ Concepto de adiabático en Carathéodory:

Un proceso adiabático según Carathéodory es un proceso tal que el sistema está en un vaso adiabático Γ , y un vaso adiabático Γ es uno tal que su interior permanece invariable cuando no hay desplazamientos de partes de Γ , o de todo el vaso Γ . De entrada, la definición de adiabático-Carathéodory acarrea el problema de que *de facto* no es aplicable para ningún sistema físico real. Es decir, en el sentido de Carathéodory no puede existir físicamente ningún vaso realmente adiabático. Aunque sea posible, cuando el vaso del

sistema no se mueve o no se deforma, que el vaso impida un cambio en su interior por contacto térmico en su exterior o por acción a distancia magnética sobre un objeto imanado del interior que pueda calentar el sistema por fricción al moverse, en ningún caso podrá el vaso contrarrestar la acción de un campo gravitatorio externo. Por tanto, en un sentido estricto no puede hablarse de vasos adiabático-Carathéodory físicamente reales.

Está claro que Carathéodory era consciente de dicha problemática teórico-empírica, y no hay nada en su termodinámica que permite eludir el problema sin acudir a una restricción impuesta *ex profeso* al dominio de su termodinámica. Por ejemplo, la termodinámica de Carathéodory, al igual que la de Gibbs, está restringida a procesos cuasiestáticos, pero esto no es incompatible con las acciones a distancia, puesto que es posible conseguir calentar cuasiestáticamente un sistema por radiación electromagnética.

Así, Carathéodory introdujo varias cláusulas *ex profeso* por las que ni abarca acciones a distancia ni fuerzas capilares, como se desprende del siguiente fragmento de la traducción estadounidense del artículo *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik* (Carathéodory, 1909), que está al principio del apartado de definiciones de dicho artículo:

“Thus, following Gibbs, we shall postulate that there exist systems S that, when they are present in equilibrium, consist of a finite number α of liquid or gaseous homogeneous parts—the “phases” $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$ of the system—and that forces acting at a distance, such as gravity, as well as electromagnetic and capillary forces, can be neglected.”¹⁵⁹

Las fuerzas capilares también son eludidas en el planteamiento de Carathéodory, tanto las que pueden haber entre el sistema y el vaso como las que pueden haber entre diferentes fases del sistema; de hecho, la presencia de fuerzas capilares impiden efectivamente la posibilidad de procesos cuasiestáticos. En efecto, si pudiese haber fuerzas capilares entre el sistema y el vaso no se podría garantizar ausencia de acciones sobre el sistema con el vaso en reposo, puesto que el propio vaso las causaría incluso en reposo sin deformarse; y tampoco se podría garantizar lo mismo si hubiesen fuerzas de capilaridad entre fases.

Ahora bien, del anterior texto y otros del mencionado artículo, se colige que Carathéodory sí incluye, para su termodinámica, la acción química por contacto directo sobre el sistema (de hecho, en el texto anterior queda explícito que se toma Gibbs como referencia). Así, se ha de considerar que un vaso adiabático-Carathéodory ni ‘permite’ la acción térmica por contacto directo ni ‘permite’ la acción química por contacto directo.

■ Concepto de trabajo en Carathéodory:

En la termodinámica de Carathéodory la magnitud de trabajo corresponde al trabajo de una fuerza de la mecánica clásica. Esto implica que la función de trabajo en Carathéodory es diferencial en relación a las variables estándar con las que se calculan trabajos newtonianos. Ahora bien, la introducción de Carathéodory de la magnitud de trabajo está explícitamente restringida al de fuerzas de contacto y deformaciones mecánicas.

En esta exposición, siguiendo el criterio habitual actual en termodinámica, la magnitud de trabajo se ha introducida con un convenio de signos contrario al de trabajo de una fuerza en mecánica. Así, dada esta exposición, $W = -A$, siendo A la magnitud de trabajo de una fuerza tal y como se introduce en mecánica. Por otra parte, no se puede olvidar que el trabajo asociado a un sistema de Carathéodory está asociado a sistemas formados exclusivamente por partes homogéneas con valores unívocos de presión p_i y volumen V_i .

¹⁵⁹Traducción: “Así, siguiendo a Gibbs, postularemos que existen sistemas S que, cuando están presentes en equilibrio, consisten en un número finito α de partes homogéneas líquidas o gaseosa –las “fases” $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\alpha$ del sistema- y que las fuerzas a distancia, tales como la gravedad, así como las fuerzas electromagnéticas y capilares, pueden ser eludidas.”

POSTULADOS FUNDAMENTALES DE CARATHÉODORY

AXIOMA 1 DE CARATHÉODORY¹⁶⁰

Para cada fase ϕ_j de un sistema S es posible asociar la función ϵ_j de las cantidades a considerar, esto es, V_j , p_j , m_{kj} , la cual es proporcional al volumen total V_j de la fase y se denomina su energía interna.

La suma
$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_\alpha$$
 extendida sobre el conjunto de todas las fases se denomina energía interna del sistema entero.

En un proceso adiabático es nula la suma del trabajo A con el correspondiente incremento de la energía interna. Denotando la energía inicial y la final por ϵ y $\bar{\epsilon}$, respectivamente; se puede formular esto de la siguiente manera:

$$\bar{\epsilon} - \epsilon + A = 0$$

■ 1^{er} comentario relativo al axioma 1 de Carathéodory:

El axioma 1 lleva implícito que la termodinámica de Carathéodory se limita en principio a los procesos cuasiestáticos. Sin embargo, el concepto de proceso cuasiestático en Carathéodory no se ha de entender exactamente igual a cómo se entiende en Gibbs, aunque ambas concepciones de proceso cuasiestático estén efectivamente íntimamente relacionadas. En Carathéodory, por proceso cuasiestático se ha de entender proceso tal que cuando la interacción sistema-entorno termina, el sistema deja de cambiar de estado; sin embargo, en Gibbs, por proceso cuasiestático se ha de entender proceso consistente en una sucesión de estados de equilibrio-Gibbs.

■ 2^o comentario sobre el axioma 1 de Carathéodory:

La temperatura no aparece explícitamente como variable independiente de la energía interna ϵ , pero se supone implícitamente que se puede introducir una magnitud de temperatura a partir de las magnitudes de volumen, presión y cantidad de materia.

AXIOMA 2 DE CARATHÉODORY¹⁶¹

Para cada entorno arbitrariamente reducido de un estado inicial dado existen estados tales que es imposible aproximarse indefinidamente a ellos por proceso adiabático.

Comentario relativo al axioma 2 de Carathéodory:

Dadas las deducciones en las que Carathéodory implicó su axioma 2, se colige que al referirse a un entorno de un estado termodinámico se refería implícitamente a un conjunto cerrado (una bola cerrada) cuyo centro es el estado termodinámico referido y cuyo radio es un valor arbitrario de $|\Delta\epsilon|$.

¹⁶⁰Este enunciado ha resultado de traducir al español la versión del axioma 1 en la traducción estadounidense, a cargo de J. Kestin, de Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik in *Math. Ann.* (Berlin), 67, 355-386 (1909):

With every phase ϕ_j of a system S it is possible to associate function ϵ_j of the quantities

$$V_j, p_j, m_{kj},$$

which is proportional to the total volume V_j of the phase and which is called its internal energy.

The sum $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_\alpha$ extended over all phases is called the internal energy of the whole system.

During an adiabatic process, the sum of the work A and the energy difference vanishes. Denoting the initial and final energy by ϵ and $\bar{\epsilon}$, respectively, we can write this as

$$\bar{\epsilon} - \epsilon + A = 0$$

Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

¹⁶¹Versión del Axioma 2 de Carathéodory en la susodicha traducción estadounidense a cargo de J. Kestin (ver detalles bibliográficos en la bibliografía):

In every arbitrarily close neighborhood of a given initial state there exist states that cannot be approached arbitrarily closely by adiabatic processes.

■ Como ya se ha comentado, Carathéodory aplicó sus axiomas para un tipo de procesos afines a los cuasiestáticos de Gibbs, que son los procesos cuasiestáticos-Carathéodory. En la traducción estadounidense mencionada aparece escrito lo siguiente acerca de lo que son los procesos cuasiestático-Carathéodory:

“On the other hand, when the rate with which the system is deformed becomes “infinitely slow” or, more precisely, when derivatives

$$\dot{x}_1(t), \dot{x}_2(t), \dots, \dot{x}_n(t)$$

converge to zero uniformly, the quantity of work a tends to a definite value in the limit. A process that occurs so slowly that the difference between the work performed externally and the preceding limit is smaller than the uncertainty of our measurements will be called “quasistatic”.”

Unas líneas más adelante aparece lo siguiente sobre los procesos cuasiestático-Carathéodory: *“Accordingly, a quasistatic adiabatic process can be regarded as a series of equilibrium states, and to every quasistatic reversible process there corresponds a specified curve in the space of the x_j .”*

Un punto clave de los procesos cuasiestático-Carathéodory es que, como remarca explícitamente el propio Carathéodory, el valor del trabajo queda completamente determinado por los parámetros x_i ($i > 0$). Que quede completamente determinado es explicado por el propio Carathéodory por el hecho de que en todo proceso cuasiestático-Carathéodory las fuerzas externas sobre la pared son iguales a las del sistema sobre la misma (para mantener el equilibrio). De aquí que Carathéodory proponga la siguiente fórmula para el trabajo (claramente inspirada en la fórmula newtoniana de trabajo:

$$A(t) = \int_{t_0}^t p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$

La fórmula dada para la función de trabajo A para los procesos cuasiestático-Carathéodory es clave en la aplicación de los axiomas de Carathéodory que lleva a la introducción de los conceptos de temperatura T -Carathéodory y S -Carathéodory (en el contexto de los procesos cuasiestático-Carathéodory).

En lo que respecta a la aplicación del *Axioma 2*, resulta que en el contexto de Carathéodory es clave para introducir tanto el concepto de temperatura absoluta T de Carathéodory como el de entropía S de Carathéodory, pero en el restringido contexto de los procesos cuasiestático-Carathéodory. Ahora bien, para aplicar el *Axioma 2* en pos de introducir tales conceptos, Carathéodory aplica un teorema matemático, habiendo supuesto previamente que tanto la energía termodinámica ϵ como el trabajo A son funciones diferenciales. Dicho teorema auxiliar es de la teoría de las ecuaciones de Pfaff. Es el siguiente¹⁶² en la versión estadounidense de J. Kestin:

¹⁶²Se trata del enunciado del teorema presente en la sección 4 del artículo (del propio Carathéodory) *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*. En versión española, dicho enunciado queda así:

“Dada una ecuación de Pfaffian

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (*)$$

en la cual las X_j denotan funciones continuas diferenciables de las x_j , y cumpliéndose que en cada entorno de un punto dado P del espacio de los puntos x_j existen puntos que no pueden ser alcanzados a lo largo de las curvas que satisfacen esta ecuación, se sigue necesariamente que la expresión () tiene un multiplicador que la convierte en un diferencial exacto”.*

La demostración de este teorema según Carathéodory fue escrita en su artículo *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*.

El eje central de la demostración de este teorema por parte de Carathéodory es que si se cumplen las condiciones del mismo, entonces el conjunto de los puntos P es una familia de superficies continuas y diferenciales tal que compresivamente quedan una a una determinadas con una igualdad del tipo $P(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n) = C$, siendo C un parámetro que en cada una de las familias es una constante determinada.

“Give a Pfaffian equation

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (*)$$

in which the X_j denote continuous differentiable functions of the x_j , and granted that in every neighborhood of a given point P of the space of x_j points there exist points that cannot be reached along curves that satisfy this equation, it necessarily follows that the expression (*) possesses a multiplier that turns it into a perfect differential.”

Así, si se cumplen las condiciones de dicho teorema, se cumple que existe una función de estado diferenciable $F(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$ tal que

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_0} \{dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n\}$$

Nota:

En el enunciado de dicho teorema, cuando se hace referencia a la x_j se ha de incluir x_0 .

■ No puede obviarse, como señaló Truesdell, que ha habido matemáticos que han encontrado ‘fallas’ (o más bien, limitaciones) en la demostración del teorema acabado de enunciar. Por ejemplo, Carathéodory supone implícitamente sin más que los coeficientes de la formas termodinámicas de Pfaffian termodinámicas que él aplica son infinitamente diferenciables, lo cual no es cierto en casos termodinámicos importantes. Esta cuestión es clave porque implica que implícitamente Carathéodory suponía infinitamente diferenciables tanto su función ϵ de energía termodinámica como su función A de trabajo a pesar de que en sus axiomas esto no figura, y resulta que ambas funciones están implicadas en su introducción *a posteriori* de la temperatura absoluta y de la entropía basándose precisamente en el aludido teorema de las formas de Pfaffian.

Otro punto destacado por uno de los matemáticos que han estudiado este teorema es que por sí solo no sirve para introducir una temperatura absoluta global para sistemas termodinámicos, y es que el factor integrante asociado a la forma de Pfaffian que emplea Carathéodory para introducir la existencia de su temperatura absoluta como mucho corresponde a un punto del sistema a considerar, y no al sistema como un todo.

A fin de cuentas, lo que diversos autores han considerado como ‘fallas’ del susodicho teorema de Carathéodory se interpreta aquí que en el sentido de que los resultados de Carathéodory son válidos en un contexto relativamente restringido respecto al de Clausius. Se adelanta que en la sección 1.4.2. de la parte 3 esta conclusión queda más clara y detallada.

De la igualdad $P(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n) = C$, y dada las propiedades de dicha superficie (según Carathéodory), se cumple entonces que existe una función $F(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$ tal que para cada una de dichas familias se cumple

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = 0.$$

Dado que partiendo de las condiciones del teorema también se cumple, para dichos puntos P ,

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0,$$

se concluye entonces la conclusión indicada en el teorema.

EXTENSIÓN DE LA TERMODINÁMICA DE CARATHÉODORY

La termodinámica de Carathéodory resulta de la aplicación de dos postulados en el ámbito de los procesos cuasiestáticos (ver en el capítulo 12 el concepto de proceso cuasiestático en Carathéodory). Sin embargo, se diferencia de la termodinámica de Gibbs en que no contiene la idea de que los sistemas termodinámicos en general evolucionan tarde o temprano hacia un estado de equilibrio. Por tanto, al igual que Clausius, la termodinámica de Carathéodory no se centra en el concepto de equilibrio sino en el de proceso, aunque sin hacer referencia a los procesos de las máquinas térmicas.

Carathéodory explícitamente consideró la interacción de trabajo pero no trató de manera explícita la interacción de calor, mientras que Gibbs no trató explícitamente ni el concepto de calor ni el concepto de trabajo (aunque sí implícitamente). Otra diferencia esencial entre la termodinámica de Carathéodory y de Gibbs es que Carathéodory introduce explícitamente el concepto de accesibilidad entre estados, mientras que Gibbs no.

Así, a la hora de extender la termodinámica de Carathéodory, o sea, de aplicar con condicionales contrafácticos la concepción de clases de equivalencia de sucesiones de Cauchy, cabe esperar una construcción conceptual similar a la de la extensión de la termodinámica de Clausius, pero queda que ahora el conjunto de procesos de partida es el de los procesos cuasiestáticos, y no el de los \mathbb{P}_{RC} (que en principio abarca propiamente al conjunto de los cuasiestáticos de Carathéodory). Así, en la extensión de la termodinámica de Carathéodory cabe esperar abarcar sistemas que evolucionan según procesos no cuasiestáticos, sin olvidar los no cuasiestáticos que abarquen estados que puedan formar parte de procesos cuasiestáticos, aunque punto a punto puedan evolucionar según procesos cuasiestáticos; y también cabe esperar introducir un concepto entrópico obtenido por metrización derivada por ley natural a partir del concepto entrópico de Carathéodory para sistemas en estado que puedan formar parte de un proceso cuasiestático.

Sean los conjuntos de sistemas en estado que no puede formar parte de un proceso cuasiestático. A cada uno de estos sistemas le corresponderá un conjunto de estados a los que no podrá acceder adiabáticamente, que además no podrán formar parte en principio de procesos cuasiestáticos. Ahora bien, si es posible constituir una serie infinita de conjuntos de subsistemas que se aproximan indefinidamente a sistemas en estado que puede formar parte de un proceso cuasiestático, en principio cabe pensar que, a medida que vayan menguando los subsistemas y sus respectivos estados vayan proximándose respectivamente a estados que pueden formar parte de proceso cuasiestático, dichos subsistemas tendrán estados adiabáticamente inaccesibles cada vez más diferentes que los adiabáticamente inaccesibles del sistema que conforman, por lo que en principio dichos estados cada vez serán más cercanos a estados que puedan formar parte de procesos cuasiestáticos; o sea, que al aproximarse a subsistemas en estados que puedan formar parte de procesos cuasiestáticos podrá considerarse para sus estados adiabáticamente inaccesibles de sucesiones de Cauchy, de valores de parámetros sistémicos, equivalentes a sucesiones de Cauchy de valores de parámetros sistémicos propios de estados que pueden formar parte de procesos cuasiestáticos. Por tanto, dado el 2º axioma de Carathéodory, para estos sistemas en estado que no puede estar en proceso cuasiestático pero localmente sí, cabrá la posibilidad de establecer una entropía local derivada de la S de Carathéodory.

13.1. Extensión de la termodinámica de Carathéodory mediante condicionales contrafácticos y clases cocientes de sucesiones de Cauchy

En la extensión de los conceptos termodinámicos de Carathéodory se han de considerar de entrada ciertos conceptos no propiamente termodinámicos pero inherentemente

vinculados a dicha termodinámica, como es el caso del concepto de masa como cantidad de materia (un concepto heredado de la química).

13.1.1. ► En relación al concepto de masa ◀

En relación al concepto de masa en la termodinámica de Carathéodory que se obtiene extendiendo la lógica, se ha decir, en realidad, lo mismo que al respecto se ha dicho en lo relativo al concepto de masa en la termodinámica de Clausius que se obtiene extendiendo la lógica (ver sección 9.1.1.).

13.1.2. ► En relación al concepto de temperatura ◀

En la termodinámica de Carathéodory no hay un concepto de temperatura más allá de que sea un parámetro asociado a los parámetros observacionales implicados en los axiomas. Ahora bien, a dicho parámetro le corresponde formalmente la temperatura absoluta T de la Termodinámica.

A destacar que no es lícito afirmar que la introducción del concepto de temperatura absoluta T en un punto ($T(P)$) es similar al concepto de densidad másica en un punto ($\rho(P)$), a pesar de que ambas magnitudes sean intensivas.

Por lo demás se destaca en definitiva que la introducción del concepto de $T(P)$ en la termodinámica de Carathéodory es formalmente igual a la que se realiza tanto para la termodinámica de Clausius como para la termodinámica de Gibbs.

13.1.3. ► En relación al concepto de entropía S en Carathéodory ◀

Para derivar una extensión conceptual del concepto de entropía S de Carathéodory empleando condicionales contrafácticos, se introduce el concepto de densidad volúmica de

entropía S ($\frac{dS}{dV} = s(P)$) para un punto P , de valor determinado considerando un determinado estado de referencia e_r para determinar el valor de S .

Desde un punto de vista formal, la introducción del concepto de densidad volúmica de entropía en Carathéodory es análoga la de Clausius (ver sección 9.1.3.).

13.1.4. ► En relación al concepto de energía termodinámica ε en Carathéodory ◀

La energía termodinámica ε de Carathéodory, al igual que la entropía S de Carathéodory, es una función extensiva. Por tanto, en principio puede definirse una densidad volúmica de energía termodinámica de Carathéodory de manera similar a cómo se define una densidad volúmica entrópica de Clausius.

13.1.5. ► En relación a los conceptos termodinámicos de Carathéodory en general ◀

1°, al respecto se ha de decir que en Carathéodory no se plantea por principio el concepto de Q . Así, todo lo expuesto sobre transferencias caloríficas en la extensión de Clausius no tiene su homólogo en lo concerniente a la extensión de la termodinámica de Carathéodory.

En general, los conceptos métricos termodinámicos de Carathéodory, es decir, las magnitudes termodinámicas de Carathéodory, o son intensivas (como la temperatura absoluta T) o son extensivas (como la entropía S de Carathéodory). Las extensiones de las magnitudes termodinámicas extensivas se pueden realizar todas de manera similar a cómo se extiende el concepto de densidad másica (en relación al concepto de masa como cantidad de materia) o el de densidad entrópica (en relación al concepto de entropía S de Carathéodory). Las extensiones de las magnitudes termodinámicas intensivas se pueden realizar todas de manera similar a cómo se extiende el concepto de temperatura absoluta T .

13.1.6. ► Relaciones claves de la extensión de la termodinámica de Carathéodory ◀

Para todas las termodinámicas la mecánica juega un papel teórico fundamental de forma subyacente, pero es en la termodinámica de Carathéodory que la mecánica tiene el papel más relevante. Esto es así porque en Carathéodory la mecánica es el propio punto de

partida, pues una de las reglas subyacentes de Carathéodory es no introducir ninguna concepción que de entrada no tenga un correlato observacional bien definido. Así, para la extensión de la termodinámica de Carathéodory es clave introducir una magnitud de trabajo extendido paralela a la magnitud de trabajo que aplica Carathéodory para su termodinámica.

El concepto de trabajo que aplica Carathéodory corresponde al concepto por el que se identifica la fórmula newtoniana de trabajo con el propio concepto de la magnitud de trabajo. Dado que la fórmula newtoniana de trabajo implica el concepto de fuerza newtoniana, la extensión del concepto de trabajo conlleva previamente la extensión del conceptos de fuerza newtoniana en el contexto de la lógica extendida.

Se distingue entre fuerzas de contacto (f_c) y fuerzas volúmicas (f_v). Tanto f_c como f_v son fuerzas resultantes. El concepto de f_c es paralelo al de transferencia calorífica por contacto, y el concepto de f_v es paralelo al de transferencia calorífica por radiación (por ejemplo, f_v puede ser la resultante de fuerzas gravitatorias y fuerzas electromagnéticas, etc.). A partir del concepto de f_c y del concepto de f_v se definen, empleando enunciados contrafácticos, la densidad superficial de fuerza de contacto (tracción: t) y la densidad volúmica de fuerza volúmica b .

Se ha de aclarar que el trabajo que se considera normalmente en Termodinámica, y por tanto en la termodinámica de Carathéodory, es el que el propio Carathéodory denomina de deformación, es decir aquél que no corresponde al desplazamiento que por igual tiene cada punto del cuerpo del sistema sino al desplazamiento de una parte del sistema respecto a otra. Por ejemplo, cuando un pistón comprime un gas el trabajo termodinámico del pistón sobre el gas corresponde al desplazamiento de una parte del gas (la ‘empujada’ por el pistón respecto a, por ejemplo, la parte del gas al otro lado del cilindro que lo contiene). Este trabajo de deformación puede dar lugar a un desplazamiento del centro de masas del cuerpo de sistema, por lo que el trabajo termodinámico puede conllevar desplazamiento del centro de masas.

Dado lo comentado en el párrafo anterior, se cumple

$$\frac{dW}{dt} = P_o - \frac{dE_C}{dt}, \text{ donde } W \text{ es trabajo de deformación}$$

(termodinámico), P_o es potencia mecánica total asociada al cuerpo del sistema y E_C energía cinética asociada al desplazamiento del centro de masas del cuerpo del sistema. Según un teorema demostrado por Stokes, se cumple lo siguiente:

$$\frac{dW}{dt} = \int \frac{dW}{dVdt} dV, \text{ donde } \frac{dW}{dVdt} = w = \mathbf{T} \cdot \text{grad}\mathbf{x}, \mathbf{T} \text{ es el tensor}$$

de esfuerzos y $\mathbf{x}(P_V)$ es el vector de desplazamiento de un punto del cuerpo asociado a la deformación del mismo. La magnitud w es densidad volúmica de trabajo termodinámico por unidad de tiempo (o de deformación por unidad de tiempo).

Entrando en detalles, $\frac{dW}{dVdt} = T_{xx}\frac{d\Sigma_1}{dt} + T_{yy}\frac{d\Sigma_2}{dt} + T_{zz}\frac{d\Sigma_3}{dt} + T_{yz}\frac{d\Sigma_4}{dt} + T_{xz}\frac{d\Sigma_5}{dt} + T_{xy}\frac{d\Sigma_6}{dt}$. Los valores Σ_i son las componentes del tensor de deformación. Las componentes Σ_i son, respectivamente, sumas de derivadas parciales del tipo $\frac{\partial s_i}{\partial x_j}$, de coordenadas de desplazamiento correspondientes a componentes de deformaciones espaciales.

Para aprehender estos resultados acabados de exponer véase como determinar conceptualmente $\frac{dW}{dVdt}(P_V)$.

Si se parte de la función $\frac{dW}{dt}(P_V)$, lo 1º para determinar $\frac{dW}{dVdt}$ en un punto dado P_V del cuerpo del sistema es considerar una serie de tetraedros (preferiblemente a los cubos para ganar simplicidad en lo relativo a obtener fórmulas matemáticas) en torno a P_V cada vez más reducidos. A continuación, para cada tetraedro en torno a P_V de la serie se considera el subsistema que se consigue extrayendo el tetraedro del cuerpo del sistema. De esta manera se pasa de la susodicha serie de tetraedros a una serie de subsistemas conseguidos según lo acabado de exponer. Dada la distribución de fuerzas en el cuerpo del sistema, de la serie de subsistemas conseguidos se pasa a la serie de trabajos asociados a cada uno de dichos subsistemas. El trabajo asociado a cada uno de estos subsistemas será suma del trabajo asociado a la superficie del cuerpo del sistema con el trabajo asociado a la superficie que del cubo que se ha extraído, es decir, $W_i = W_S + W_{SC_i}$. De esta manera resulta que asociado a la serie $\{W_i\}$ hay un término que es constante (W_S). Así, resultará que la pendiente buscada asociada al punto P_V -recordar que a fin de cuentas es un valor de pendiente de curva en un punto (que correspondería a P_V) todo valor de una función tipo $\frac{dF}{dV}$ - sólo dependerá de cómo evolucione la serie $\{W_{SC_i}\}$. Por tanto, dado cada superficie SC_i va menguando en torno a un punto P determinado, resulta natural pensar que $\frac{dW}{dVdt}$ depende del gradiente de variación temporal de las tres coordenadas espaciales de P .

Por otra parte, en la termodinámica de Carathéodory propiamente dicha se contempla implícitamente lo siguiente:

$$\frac{dW}{dt} = \sum_{i=1}^{i=n} p_i \frac{dx_i}{dt},$$

donde las x_i son variables de deformación del cuerpo del sistema, y las p_i funciones de las variables x_i y de una más que denomina x_0 (x_0 existe observacionalmente como variable aparte de las de deformación por acción de trabaj, que además es independiente de las p_i).

En el contexto de la extensión de la termodinámica de Carathéodory se pueden introducir, de manera paralela a cómo se introducen en la extensión de la termodinámica de Gibbs los sistemas en no equilibrio-Gibbs que tienen equilibrio local, unos sistemas que no evolucionan cuasiestáticamente (en el sentido de Carathéodory) pero que localmente evolucionan como localmente lo hacen los sistemas que evolucionan cuasiestáticamente. Sea un sistema termodinámico en un estado que pueda formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory con la parametrización implicada en sus axiomas. Se divide inicialmente el volumen del cuerpo del sistema termodinámico en un conjunto finito de cubos. A continuación, se va disminuyendo el tamaño de cada cubo, a la vez que se va produciendo, a cada paso de disminución de éstos, una sucesión infinita de conjuntos finitos de cubos. De esta manera se va desarrollando una aproximación a un sistema termodinámico tal que que sus subsistemas puntuales estén en estados que puedan formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory. Así, puede introducirse un sistema en estado cuasiestático local como un sistema directamente asociado a una determinada clase cociente de sucesiones de conjuntos de subsistemas termodinámicos en estado que pueda formar parte de proceso cuasiestático.

Dos sucesiones SR_1 y SR_2 (de conjuntos de subsistemas) del tal tipo son equivalentes si progresivamente va disminuyendo la diferencia entre los estados de los subsistemas de la serie SR_1 y los estados de los subsistemas de la serie SR_2 . Para precisar en qué consiste semejante diferencia de estados considerar el concepto de estado en su versión general, tal y como es implementada en el capítulo 2, es decir, considerar lo que

espaciotemporalmente conlleva un estado de los sistemas macroscópicos al desarrollar interacciones.

¿Es posible que un sistema en proceso cuasiestático esté además en contacto con otros sistemas en proceso cuasiestático? Es posible en varios casos. Uno correspondería al caso en que el sistema esté envuelto en paredes perfectamente rígidas que impidan procesos de trabajo, y otro correspondería al caso en que el sistema esté envuelto en paredes adiabáticas de Carathéodory.

Por otra parte, en el contexto de dichas clases cociente de sucesiones de conjuntos de subsistemas termodinámicos pueden introducirse, de manera afín a cómo se introducen las magnitudes de densidades volúmicas en sendas extensiones de la termodinámica de Clausius y de la termodinámica de Gibbs, magnitudes de densidades volúmicas en la termodinámica de Carathéodory. Sea un sistema termodinámico en un estado que pueda formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory con la parametrización implicada en sus axiomas. Se divide inicialmente el volumen del cuerpo del sistema termodinámico en un conjunto finito de cubos. A continuación, se va disminuyendo el tamaño de cada cubo, a la vez que se va produciendo, a cada paso de disminución de tamaño de cubos, una sucesión infinita de conjuntos finitos de cubos (de cardinal cada vez mayor) en torno a puntos P_V del cuerpo del sistema termodinámico.

Paralelamente a la producción de semejante sucesión infinita de conjuntos formados por cubos se puede ir consiguiendo, para cada punto del sistema termodinámico, y en lo que respecta a una función extensiva F tal que corresponda a una magnitud de la termodinámica de Carathéodory, una función $F_{rest}(V)$ formalmente análoga, por ejemplo, a una función $S_{rest}(V)$ (considérese que S_{rest} es extensiva) como la representada en la sección 9.1.3. (ver lo expuesto anteriormente sobre la extensión de la termodinámica de Clausius).

Si $F = \bar{\epsilon} - \epsilon + A$, se cumple, considerando tanto el teorema auxiliar matemático que aplica Carathéodory como el axioma 2 de la termodinámica de Carathéodory, que $F_{rest}(V)$ es tal que dF_{rest} es diferencial exacta. De manera análoga a cómo se establece la densidad volúmica entrópica, puede establecer, considerando $F_{rest}(V)$, la función de densidad volúmica de F ($\frac{dF}{dV}(P_V)$). Considerando esto último, puede introducirse una densidad

$\left(\frac{dF}{dV}\right)^*$ en sistemas termodinámicos que no están en un estado que pueda formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory. En efecto, aunque un sistema en su conjunto no tenga un estado que pueda formar parte de un proceso cuasiestático, puede que una sucesión de conjuntos de cubos (del sistema a considerar) que van disminuyendo de tamaño se ‘aproxime’ a un retículo de cubos que respectivamente estén, uno a uno, en estados que puedan formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory. Así, puede introducirse una densidad $\left(\frac{dF}{dV}\right)^*(P)$ para estos sistemas. Sea $e(P)$ el estado termodinámico hacia el que tiende un cubo cada vez más reducido en torno a un punto P de un sistema que está en un estado que no puede formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory. Si este estado $e(P)$ es el mismo hacia el que tiende un cubo cada vez más reducido en torno a un punto P_V de un sistema Si que si está en un estado que puede formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory, entonces $\left(\frac{dF}{dV}\right)^* = \left(\frac{dF}{dV}\right)$, siendo $\left(\frac{dF}{dV}\right)$ la densidad volúmica en P_V de F determinada para Si .

Para precisar en qué consiste una diferencia de estados es el contexto de las sucesiones de Cauchy a considerar, considerar el concepto de estado en su versión general, tal y como es implementada en el capítulo 2, es decir, considerar lo que espaciotemporalmente

conlleva un estado de los sistemas macroscópicos en desarrollo de las interacciones entre ellos.

Dadas las densidades $\left(\frac{dF}{dV}\right)^*(P_V)$, puede entonces introducirse un concepto de F^* para ciertos sistemas en estados que no pueden formar parte de procesos cuasiestáticos de Carathéodory, mediante una metrización derivada por ley natural (sobre dicho tipo de metrización, ver sección 1.4.1.5. de la parte 2). En efecto, dado que F es magnitud extensiva, por metrización derivada por ley natural se presenta la siguiente definición:

$$F^* \equiv \int \left(\frac{dF}{dV}\right)^*(P_V) \cdot dV.$$

La magnitud F^* cumple las mismas leyes que la F de Carathéodory. Esto es así por dos razones: a) resulta que pueden derivarse del conjunto de sistemas en proceso cuasiestático de Carathéodory aquellos sistemas con estados que no pueden formar parte de un proceso cuasiestático de Carathéodory pero localmente sí; b) se cumple la igualdad $\left(\frac{dF}{dV}\right)(P_V) = \left(\frac{dF}{dV}\right)^*(P_V)$. La razón a) se justifica a su vez por el hecho de que se puede formar un sistema termodinámico físicamente posible a partir de subsistemas en proceso cuasiestático de Carathéodory que están separados entre sí por paredes perfectamente rígidas que impidan procesos de trabajo, o por paredes adiabáticas de Carathéodory. Esto último puede vislumbrarse de uno de los comentarios ya realizados en esta sección acerca de la posibilidad de sistemas en proceso cuasiestático estando además en contacto con otros sistemas en proceso cuasiestático.

Así, dado que la magnitud F^* cumple las mismas leyes que la F de Carathéodory, y que se puede establecer del comportamiento diferencial de F una construcción entrópica que deriva en la entropía S de Carathéodory, se puede construir, para el dominio de sistemas en estado que no puede formar parte de proceso cuasiestático aunque localmente sí, una entropía S^* derivada de la entropía S de Carathéodory (por metrización derivada por ley natural, aprovechando la propiedad extensiva de S de Carathéodory) tal que $S^* = S$ cuando el sistema está en proceso cuasiestático de Carathéodory. De manera afín al caso estudiado en 11.1.2. del equilibrio-Gibbs local, se cumplirá $S^* \equiv \int s_{local\ Carathéodory}(P) \cdot dV$.

2ª PARTE

CLARIFICACIONES EPISTEMOLÓGICAS Y METODOLOGÍA

1

La red de termodinámicas a considerar es una red de teorías. Cada teoría puede vislumbrarse como resultado de la organización de cierto conocimiento físico. De una teoría a otra puede que cambie el contenido físico, y si no, al menos la estructura organizativa del contenido físico. Ahora bien, dado que un mismo contenido físico puede presentarse en diferentes formas (o maneras), está la posibilidad de que las termodinámicas a considerar no sean más que diferentes maneras de decir lo mismo.

Así, cabe plantearse averiguar hasta qué punto hay diferencias entre dichas termodinámicas en cuanto a contenido, si es que realmente las hay. Esto es, a fin de cuentas, lo fundamental del problema principal que ha estado asociado al desarrollo de este ensayo, y es que a fin de cuentas la cuestión principal es precisamente comparar sendos contenidos físicos de las 3 termodinámicas fundamentales.

Resulta pues patente que es significativo analizar qué se ha de entender por contenido físico de una teoría y de qué maneras puede organizarse un mismo contenido físico. El estudio de estas cuestiones ha estado desarrollado con miras a establecer el planteamiento de la metodología a seguir en la resolución del problema principal.

1.1. La concepción de contenido físico

Por contenido físico de una teoría física se entiende aquí algo afín a lo que resulta cuando los físicos interpretan sus teorías o sus conclusiones teóricas, es decir, la interpretación física de una teoría física. Ahora bien, ¿explícitamente, en qué consisten una interpretación física de una teoría física?

Aquí se considera que el contenido físico de una teoría es el conjunto de regularidades inferibles aplicando la teoría física dada tales que además un sujeto epistémico también las puede inferir sin considerar la teoría dada, ya sea observando con instrumentos científicos ya sea por experiencias conseguidas con su aparato perceptivo en el propio devenir de sensaciones objetivas intersubjetivas. Así, el contenido físico de una teoría es algo concerniente tanto a nuestro mundo perceptible o experiencial como al Universo observable¹⁶³. Por otra parte, el hecho de que un contenido físico sea, a fin de cuentas, algo inherentemente asociado a una teoría dada, implica en principio que el conjunto de regularidades de un contenido físico esté clausurado respecto a la relación de consecuencia precisamente porque, en principio, cabe esperar que el conjunto de sentencias de una teoría esté clausurado respecto a la relación de consecuencia.

Es inherente de todo conocimiento el que se refiera a hechos constatables y reproducible repetidamente. Por tanto, dado que un contenido físico es un conocimiento, no puede decirse que una mera observación aislada o un mero resultado de medida aislado sea un elemento de contenido físico. Por otra parte, como conocimiento originario es inherente a un contenido físico que esté constituido por regularidades en *status* previo a cualquier estructuración o conceptualización *a posteriori*. Así, el contenido físico de una teoría física es el cúmulo no estructurado (en 'bruto') de conocimientos legaliformes físicos que puedan inferirse de la teoría dada.

Una teoría científica es de por sí producto de la aplicación del método científico, el cual a su vez está fundado en una serie de principios epistemológicos (los principios

¹⁶³Según comenta Mosterín en *Ciencia viva*, "El Universo observable abarca no solo lo perceptible con los sentidos naturales, sino también todo aquello de lo que recibimos noticia a través de las extensiones artificiales de nuestros sentidos que son los instrumentos científicos de observación tales como telescopios y radiotelescopios, detectores de diversas radiaciones colocados en satélites artificiales, placas fotográficas, CCDs y detectores de neutrinos."

epistemológicos de la Ciencia). Por tanto, el contenido físico de una teoría física científica es un conocimiento legaliforme que ha de poderse directamente obtener mediante la aplicación de algún método experimental fundamentado en la serie de principios epistemológicos de la Ciencia.

La definición anterior de conocimiento físico ha sido establecida en base a la idea de que lo que es conocimiento en bruto (es decir, conocimiento previo a toda estructuración) coincide con el conocimiento adquirido de forma inmediata en el devenir de las experiencias más básicas desde el punto de vista observacional. Así, es natural preguntarse a continuación por en qué consiste conocimiento físico adquirido de forma inmediata (o, si se prefiere, directamente); además, en lo relativo a una teoría científica física habrá que entrar al respecto en detalles sobre en qué consiste la metodología de adquisición del conocimiento científico inmediato.

En lo que respecta a lo que es conocimiento físico adquirido directamente, habitualmente se ha considerado que es un conocimiento configurado en base a los conceptos más básicos y fundamentales de la física (es decir, los conceptos fundamentales con los que se subsumen directamente los sistemas físicos). Tradicionalmente, se ha ido considerando que estos conceptos son precisamente los de espacio y tiempo; sin embargo, un análisis efectuado del problema teórico del colapso de la función de onda (a la hora de efectuar una medida cuántica) induce a pensar en la hipótesis de que situarse más allá del espacio, como hizo Poincaré¹⁶⁴, podría ser una salida para superar dicha problemática teórica¹⁶⁵. Por tanto, desde un punto de vista epistémico-metafísico quizá no sea necesario tomar espacio y tiempo (o espaciotiempo) como puntos de partida para determinar lo que es contenido físico.

De lo que concluyó Poincaré se desprende que lo que habitualmente se considera conocimiento físico elemental (es decir, en terminología aristotélica, lo que habitualmente se considera el *noûs* asociado a las experiencias objetivas intersubjetivas propias de la Física) es en realidad resultado de organizar y conceptualizar algo todavía más básico desde el punto de vista epistemológico. Esto es, en la perspectiva de Poincaré, lo que comúnmente se considera conocimiento físico básico es en realidad resultado de una organización inconsciente *a posteriori* de otro conocimiento todavía más primitivo (o, si se prefiere, más primigenio), que nuestro aparato cognitivo adquiere de manera relativamente automática.

Se infiere así que en general un contenido físico de una teoría física científica es precisamente un conjunto de leyes establecidas en primera instancia bajo cierta perspectiva epistemológica fundamental PF . Ahora bien, también se desprende que al pasar de una perspectiva epistemológica fundamental PF a otra PF' puede substancialmente cambiar con ello lo que se considere contenido físico.

En realidad, los autores se han ido agrupando respectivamente en diferentes tradiciones en lo relativo a puntos de vista epistemológicos fundamentales (habiendo diferencias que a veces son sustanciales). Por ejemplo, en el caso de la red de termodinámicas, es destacable que lo que consideraba Carnot como conocimiento básico no coincide con lo que consideraban comúnmente al respecto los físicos contemporáneos a él; sin embargo, como se desarrolla más adelante, lo que consideraron los termodinámicos posteriores a Carnot

¹⁶⁴Poincaré, Henri, *Ciencia e Hipótesis*, Espasa Calpe S.A., Madrid 2002. Para más detalles bibliográficos, ver bibliografía.

¹⁶⁵*Beyond Space in Quantum Physics* es un ensayo actualmente inédito, de Juan Manuel Sánchez Ferrer, que desarrolla para la física cuántica un punto de vista más allá de la concepción de espacio, basado en ideas de Poincaré. La génesis de este ensayo radicó precisamente en un análisis del problema teórico del colapso de la función de onda.

como conocimiento básico si es homologable a lo que al respecto consideraban los físicos contemporáneos a Carnot.

Los físicos que sucedieron inmediatamente a Carnot en el ámbito de la termodinámica (Joule, Kelvin, etc.) estaban inmersos, desde un punto de vista fundamental, en la tradición epistemológica de Newton. Esto es, en 1ª instancia, la epistemología subyacente de la mecánica newtoniana fue la de referencia en el desarrollo histórico de la Termodinámica posterior a Carnot. Por tanto, se ha de considerar que a fin de cuentas siguió a Carnot un ejercicio de transformación de una termodinámica no vinculada a la tradición de la ciencia física newtoniana (aunque sí a la tecnológica) en una termodinámica vinculada a la tradición de la ciencia física newtoniana. De hecho, puede decirse que el motor principal de la evolución de la Termodinámica transcurrida entre Carnot y principios del siglo XX consiste precisamente en una intención de cambio de punto de vista fundamental (el del paso de la tecnociencia a la ciencia pura tal y como se entiende comúnmente). Así, realmente es necesario determinar tanto lo que en la tradición de Carnot se consideraba contenido físico como lo que en la tradición newtoniana se consideraba contenido físico (o conocimiento físico básico).

De entrada, cabe pensar que habrá una metodología experimental diferente por cada científico a considerar, si bien *grosso modo* quepa esperar que frente a una proposición científica cualquiera estarán por lo general de acuerdo sobre si es propia o no de un conocimiento básico. De hecho, es cierto que todos los científicos comparten unos principios epistemológicos comunes, que son precisamente los más importantes; por ejemplo, en el campo de la física, se comparte de manera generalizada tanto el Principio General de Conservación de la Energía como el Principio General de la Conservación de la Cantidad de Movimiento (ambos principios son ‘adaptaciones’ en lenguaje físico de principios epistemológicos fundamentales inherentes al propio método científico). Ahora bien, si se entra en detalles puede observarse que los científicos pertenecen a escuelas diferentes, ya sea consciente o inconscientemente; esto es, cada científico pertenece a alguna escuela en la que comparte (con otros) principios aparte de los fundamentales, pero no todos los científicos comparten exactamente los mismos principios. Por ejemplo, el punto de vista fundamental de Carnot pertenece al ámbito de la tecnociencia, mientras que el de los termodinámicos que inmediatamente le sucedieron están más en consonancia con la manera de hacer ciencia de Newton.

Aunque desde un punto de vista histórico parezca natural concluir en principio que, después de Carnot, la asimilación científica de la Termodinámica cayó en el ámbito de la epistemología fundamental newtoniana, en verdad la abstracción de las concepciones termodinámicas fundamentales que vinieron después de Carnot (como energía y entropía) dificulta el poder vislumbrar de entrada una confirmación clara al respecto. Así, requiere de análisis detenido la justificación rigurosa de dicha conclusión. Más adelante se introduce una exposición detallada de que efectivamente es correcta; no obstante, se adelanta ya que la misma pasa por interpretar observacionalmente las concepciones fundamentales de la termodinámica clausiana y de concluir que las otras perspectivas fundamentales de la red de termodinámicas pueden integrarse en la perspectiva clausiana.

Dado que la perspectiva fundamental newtoniana es la que en principio habría que tomar como referencia a la hora de abordar las perspectivas epistemológicas subyacentes en las termodinámicas posteriores a Carnot, conviene profundizar sobre en qué consiste contenido físico en dicha perspectiva. En la propia mecánica newtoniana dicha perspectiva está presente de manera relativamente clara. Por tanto, hallar la perspectiva subyacente en la mecánica newtoniana debería implicar hallar la perspectiva fundamental de las termodinámicas posteriores a Carnot.

La determinación de la perspectiva fundamental de la mecánica newtoniana podrá vislumbrarse de manera relativamente directa si se determina su contenido físico, pues una vez delimitado de alguna manera su contenido físico lo que sea perspectiva fundamental epistemológica será precisamente lo implícito en torno a las regularidades que a fin de cuentas figuren finalmente como básicas explícitamente. Así, dilucidar comprensivamente en qué consiste la perspectiva fundamental de la mecánica newtoniana requiere dilucidar lo que es contenido físico en mecánica newtoniana.

En general, estamos relativamente familiarizados con la mecánica newtoniana básica. Por tanto, determinar su contenido físico es de entrada una tarea relativamente accesible para nosotros, sujetos epistémicos del siglo XXI.

Dado lo que es en general contenido físico, el contenido físico de la mecánica newtoniana es el conjunto de regularidades básicas deducibles aplicando las propias leyes mecánico-newtonianas de las evoluciones espaciotemporales.

Las leyes newtonianas están referidas a los estados sistémicos newtonianos del dominio de la mecánica newtoniana. Así, para deducir de estas leyes regularidades básicas (entendiendo por regularidad básica lo introducido antes) es necesario entender en qué consiste un estado sistémico establecido en base a conceptos observacionales.

Un estado sistémico establecido en base a conceptos observacionales se denomina aquí *estado observacional*.

Un ejemplo para entender cómo se puede abordar un estado mecánico-newtoniano en términos observacionales corresponde a la comprensión en términos observacionales de lo que es la velocidad instantánea (uno de los parámetros necesarios a considerar para determinar un estado mecánico-newtoniano es precisamente la velocidad instantánea).

1.1.1. ► Un ejemplo de cómo determinar un concepto newtoniano en base a conceptos observacionales. El caso del concepto de velocidad instantánea ◀

En términos observacionales, el vector velocidad instantánea de la mecánica newtoniana en un punto P del espacio es el vector velocidad media que correspondería después de pasar el móvil por P si después de hacerlo se desplazase en movimiento rectilíneo uniforme (MRU).

Dado que el vector velocidad media puede definirse empleando un *definiens* que en la perspectiva fundamental newtoniana sólo tiene términos observacionales, que el vector velocidad media está presente en el *definiens* introducido para definir velocidad instantánea, y que los otros términos del *definiens* de velocidad instantánea corresponden también a conceptos observacionales, se deduce que el *definiens* del vector velocidad instantánea contiene sólo términos de conceptos observacionales.

1.1.2. ► Determinación de lo que son estados observacionales en las perspectiva fundamental newtoniana ◀

La definición introducida para vector velocidad instantánea conlleva que conocer el valor del vector velocidad instantánea implica, necesariamente, conocer el valor del vector velocidad media que habría después de pasar el móvil por P (en un instante t) si después de pasar por P siguiese éste con un movimiento MRU.

Como es consabido, en mecánica newtoniana se conoce el estado de un sistema si se conoce su posición y su vector velocidad instantánea (es la información necesaria en mecánica newtoniana para predecir el futuro una vez conocidas las fuerzas externas que actúan sobre el sistema a considerar). Así, resulta que uno de los conocimientos observacionales a considerar para determinar el estado mecánico-newtoniano de un sistema es el ritmo de movimiento que tiene después de pasar por un punto P en un entorno tal que después de estar en P sigue el sistema con MRU habiendo evolucionado previamente como *de facto* evoluciona. Esto implica que es necesario conocer lo que pasa

con el sistema cuando interacciona con aquellos entornos tales que el sistema sigue con un movimiento MRU. O sea, considerando lo que se requiere en mecánica newtoniana para predecir la evolución espaciotemporal de un sistema, para conocerla a partir de un instante t se requiere conocer el lugar P que ocupa en t , cómo evolucinaría en entornos cuya interacción con él conlleve movimiento MRU después de ocupar P habiendo evolucionado previamente como *de facto* evoluciona, y las fuerzas externas asociadas a su entorno.

Las fuerzas que actúan sobre el sistema mecánico-newtoniano dan idea de cómo éste interacciona espaciotemporalmente con su entorno presente *de facto*, mientras que su velocidad instantánea da idea de cómo interactuaría espaciotemporalmente con cierto tipo concreto de entorno que no necesariamente se da *de facto*. Lo 1º corresponde a las interacciones que tiene el sistema *de facto* y lo 2º corresponde a lo que se denomina el estado del sistema. Así, el estado mecánico-newtoniano de un sistema expresado en base a conceptos observacionales corresponde a lo que se observaría espaciotemporalmente en el contexto de las interacciones del sistema con un conjunto de posibles entornos que no necesariamente se dan *de facto* pero que pueden darse *de facto*, o sea, la determinación del estado mecánico-newtoniano de un sistema empleando conceptos observacionales se establece en base a una suposición contrafáctica.

Lo expuesto conduce a pensar que en el plano de lo estrictamente observacional la mecánica newtoniana descansa sobre el concepto de interacción espaciotemporal. Por tanto, las regularidades básicas que puedan establecerse aplicando las leyes de Newton son algo fundamentado en la concepción de interacción en el espacio y el tiempo.

En el contexto de la mecánica newtoniana (y la clásica en general) tanto el espacio como el tiempo son entidades absolutamente objetivas, pero esto no es cosubstancial a lo que hay que entender por contenido físico en el contexto newtoniano. Por otra parte, la idea de contenido físico en el contexto relativista sería lo mismo que en el contexto newtoniano si no fuera porque en el contexto relativista el tiempo y el espacio no se conciben por separado sino como una unidad denominada espacio-tiempo. Ahora bien, para este ensayo se ha estimado que mantener en el contexto cuántico la idea de que la perspectiva fundamental está cosubstancialmente relacionada con la concepción de espacio ha de ser revisada en pos de averiguar si dicha idea genera, o no, al menos parte de las paradojas epistemológicas de la física cuántica.

1.2. La concepción de teoría

El conocimiento científico que se adquiere en 1ª instancia es un conjunto amorfo de regularidades determinadas en el contexto de los denominados conceptos observacionales (ver sección anterior) asociados a una determinada perspectiva epistemológica fundamental. Ahora bien, *a posteriori* este conjunto amorfo de regularidades puede ser objeto de organización con cierto grado de consistencia, y subsiguientemente de posteriores reorganizaciones con progresivamente mayor grado de consistencia. Con cada forma de organizar consistentemente un conjunto originario de regularidades se obtiene una teoría. Estas formas de organizar conjuntos originarios de regularidades pueden ser muy variadas, de ahí que frecuentemente un mismo conjunto originario de regularidades pueda presentarse de formas muy diversas.

La organización de un conocimiento originario tiene dos partes: por una parte está lo que corresponde a la reestructuración del conocimiento originario en pos de llegar a otro contenido físico que lo sea relativo a una tradición diferente sobre lo que es epistemológicamente fundamental; por otra parte está la organización del conocimiento originario resultante con la intención de estructurarlo sin cambiar no obstante el punto de vista epistemológico fundamental. A la hora de organizar un conocimiento originario puede que una de estas dos partes quede omitida, o puede que no.

En lo que respecta a estructurar un conocimiento originario sin cambiar el punto de vista fundamental, tradicionalmente se ha ido procurando organizar el conjunto de regularidades originarias aplicando el concepto de inferencia lógica, estableciendo además un determinado juego de conceptos básicos (o primitivos) y un determinado conjunto de axiomas (el método axiomático). En este tipo de organización de conocimiento está implicada principalmente la idea de teoría axiomática.

1.2.1. ► Concepción de teoría física axiomatizada ◀

En este ensayo se ha estimado apropiado considerar que una teoría física axiomatizada es todo conjunto de proposiciones legaliformes tal que

- a) han sido establecidas en el contexto de la aplicación del denominado método científico en lo concerniente a un ámbito A empírico de lo que, en función de una determinada perspectiva epistemológica P , se considere la propia realidad física.
- b) el ámbito A está suficientemente precisado como para poder desarrollar inferencias lógicas a partir de las proposiciones que se refieran a él.
- c) la existencia física de los elementos de A está verificada empíricamente.
- d) es verdadera la restricción de cada una de las proposiciones de la teoría al dominio de un determinado conjunto finito de sistemas pertenecientes al dominio A .
- e) existen una operaciones de constitución de elementos de A a partir de otros cualesquiera de A .
- f) existen proposiciones que permiten deducir lo referente a un elemento de A a partir de lo referente a elementos de A que también son constituyentes de A
- g) su formulación está establecida en un lenguaje L (el mismo para todas) que tiene como términos una serie de parámetros propios de la teoría y además los términos lógicos, matemáticos y conjuntistas.
- h) está organizado de tal manera que casi todos los conceptos implicados en la teoría son definidos a partir de unos pocos conceptos primitivos (o no definidos) y que casi todas las proposiciones que componen la teoría son demostrables a partir de unas pocas proposiciones (o axiomas), suponiendo que los axiomas son verdaderos en relación al ámbito A .
- i) los parámetros del lenguaje L son precisamente los términos primitivos de la teoría axiomática.

■ Dado lo expuesto en el anterior párrafo, resulta que para acabar de establecer lo que se entiende aquí por teoría axiomatizada se ha de especificar

- a) qué se entiende por definir.
- b) qué se entiende por demostrar.
- c) ciertas particularidades de los ámbitos a los que se refieren las proposiciones de la teoría.

■ En lo que respecta a definir (establecer una definición) en una teoría Te física axiomatizada formulada en cierto lenguaje L , es una operación por la que se establece un símbolo derivado (correspondiente a lo que se denomina *concepto derivado*) o nuevo (que denote un concepto de Te) que no esté presente en L . Así, una definición “es una sentencia que establece el significado de ese nuevo símbolo en función de los signos primitivos (y de los derivados ya previamente introducidos).”¹⁶⁶. Dadas las características introducidas aquí en relación a una teoría física axiomatizada, en una definición asociada a una teoría Te física axiomatizada no pueden estar implicadas concepciones metateóricas en relación a Te que no sean lógicas, conjuntistas o matemáticas.

¹⁶⁶Citando a Jesús Mosterín (ver Diccionario de Lógica y Filosofía de la Ciencia). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

Resulta así que una definición es una relación entre un conjunto de partida de conceptos (los implicados en el *definiens*) con el concepto resultante (el *definiendum*) de la operación de definir. Esto implica que en cualquier teoría axiomática haya un conjunto de conceptos no definidos que se denomina conjunto de conceptos primitivos; así, un concepto primitivo se caracteriza por el hecho de que no se puede aprehender sin consideraciones metateóricas al margen de las puramente lógicas, conjuntistas o matemáticas. En ciencia, estas consideraciones metateóricas extra-lógicas-conjuntista-matemáticas resultan de una combinación de consideraciones empíricas, epistemológicas y metafísicas (inherentemente ligadas a la propia aplicación del método científico).

■ Por demostrar se entiende aquí cualquier razonamiento tal que

- a) está establecido sólo en base a consideraciones puramente lógicas, conjuntistas o matemáticas.
- b) aplicándolo se obtiene una proposición verdadera (sobre el ámbito A de la teoría) como resultado de una inferencia lógicamente correcta cuya premisa es un conjunto de proposiciones verdaderas (sobre el mismo ámbito A).

1.2.1.1. Estructura básica del conjunto de axiomas de una teoría física

Una característica específica de todo conjunto de axiomas de una teoría física cualquiera es la siguiente: el conjunto de los axiomas está formado por unos axiomas específicos de Te y por sendas restricciones, al ámbito A de Te , de una serie de principios generales válidos (de entrada) para todo ámbito de lo físico más allá del A de Te . Estos principios restringidos al dominio A son precisamente los principios generales asociados a los supuestos con los que han de contar los físicos para aplicar con sentido empírico el método científico.

Atendiendo al hecho de que una teoría científica es esencialmente resultado de un quehacer (el científico), para este ensayo se ha considerado que en relación a una teoría dada es necesario indicar que existen unos conceptos genuinamente primitivos de la misma (para distinguirlos de lo que no son conceptos genuinamente primitivos) y unos axiomas genuinos de la teorías dada (para distinguirlos de unos axiomas que no son genuinos de la teoría dada). Un concepto genuinamente primitivo es un concepto que efectivamente se ha originado en el quehacer científico considerando también concepciones metateóricas al margen del conjunto de las consideraciones lógicas, conjuntistas o matemáticas; y comentario similar en relación a lo que son los axiomas genuinos; sin embargo, puede ocurrir que un concepto primitivo se implemente sin consideración metateórica alguna al margen de las lógicas, conjuntistas o matemáticas; en efecto, esto puede ocurrir cuando una teoría dada es reaxiomatizada, de manera que acudiendo sólo a consideraciones lógicas, matemáticas o conjuntistas se cambie el conjunto inicial de conceptos primitivos por otro. En el caso de una mera reaxiomatización los conceptos primitivos lo son sólo a título formal. **Estas distinciones entre conceptos primitivos no genuinamente primitivos y conceptos genuinamente primitivos, y entre axiomas no genuinamente primitivos y axioma genuinamente primitivos tiene especial importancia en lo relativo a la interpretación de la formulación de una teoría** (ver secciones 1.2.1.4 (2ª parte) y 1.2.2. (2ª parte)).

1.2.1.2. El conjunto de axiomas generales de la física

Los principios generales de la física son, salvando ciertas consideraciones específicas del contexto cuántico, el Principio General de Conservación de la Energía, el Principio de Conservación de la Cantidad de Movimiento, el Principio de Determinismo, el principio de que el valor *de facto* de una magnitud física ha de ser siempre finito, etc. No obstante, el conjunto de estos principios a lo sumo se explicita parcialmente cuando una teoría física es sacada a colación, a pesar de que estén ineludiblemente presentes de alguna manera en todas las teorías físicas.

En el marco de la tecnología macroscópica se niega por principio la posibilidad teórica de varios tipos de móviles perpetuos, aunque no todos, son teóricamente imposibles. Por ejemplo, la Luna teóricamente puede orbitar alrededor de la Tierra indefinidamente mientras no existan perturbaciones externas (al menos tanto en el contexto de la física newtoniana como en el de la relativista), pero un móvil no puede autoacelerarse (si pudiese autoacelerar, su movimiento derivaría en aumento indefinido no acotado de velocidad sin causa objetivable). El Móvil Perpetuo de 1ª Especie ya era considerado por en la época del propio Carnot (el cual no lo denominaba así) como imposible teoréticamente. En la obra con la que éste fundó la termodinámica aparece la siguiente afirmación en relación a una máquina que fuese móvil perpetuo de 1ª especie: “Una creación semejante es totalmente contraria a las ideas recibidas hasta el presente, a las leyes de la mecánica y a la sana física; es inadmisibles”¹⁶⁷. Posteriormente se postuló la imposibilidad de otro tipo de móvil perpetuo: el móvil perpetuo de 2ª especie. La imposibilidad del móvil perpetuo de 2ª especie no tiene ciertamente trasfondo metafísico (como sí lo tiene la del móvil perpetuo de 1ª especie) aunque sí trasfondo epistemológico.

Así, en la tecnociencia macroscópica los principios son fundamentalmente dos: uno de trasfondo metafísico, el de la *Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, y otro de trasfondo epistemológico, el de la *Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie*.

Estos principios están implícitos de varias maneras. Por ejemplo, desde un punto de vista epistemológico subyace en el establecimiento de las diferentes versiones del *1er Principio de la Termodinámica*, que puede considerarse una restricción al dominio termodinámico del *Principio General de la Conservación de la Energía* (cuyo dominio es el todos los sistemas físicos). De hecho, al igual de lo que subyace en el establecimiento del Principio General de Conservación de la Energía, subyace en el establecimiento del Primer Principio de la Termodinámica la aplicación cuantitativa del principal principio metafísico inherente al método científico, estando la diferencia entre ambos principios en las magnitudes implicadas así como en el dominio de sistemas considerados. En el caso del Primer Principio de la Termodinámica, los sistemas y las magnitudes son termodinámicas, mientras que en el Principio General de la Conservación de la Energía los sistemas y las magnitudes son los de la Física fundamental

De hecho, es posible deducir el *Principio de Conservación de la Energía Termodinámica* a partir del *Principio General de Conservación de la Energía*, si bien es verdad que ello requiere de la introducción previa de los conceptos de sistema microscópico y sistema macroscópico, así como el de sistema termodinámico.

Por otra parte, no se puede olvidar que, desde un punto de vista estrictamente circunscrito a los sistemas termodinámicos, el *1er Principio de la Termodinámica* se introdujo históricamente como enunciado construido en torno a *PQW* y la versión de Carnot del Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie (ver sección 1.1. de la 1ª parte). Este camino para llegar al *Principio de Conservación de la Energía Termodinámica* no alberga ninguna incompatibilidad con la visión del 1er principio como restricción del Principio General de Conservación de la Energía al ámbito termodinámico; de hecho, *PQW* lícitamente puede vislumbrarse como uno de los elementos de partida para concluir el Principio General de Conservación de la Energía vía inferencia inductiva.

Otro ejemplo de implicación en termodinámica de un principio general corresponde al Principio Efectivo del Determinismo Termodinámico. Se trata de un axioma que introdujo en Termodinámica Truesdell¹⁶⁸ restringiendo el Principio de Determinismo al contexto de la termodinámica del no equilibrio.

¹⁶⁷Ver, por ejemplo, páginas 45 y 46 de la edición española de 1987 de la obra *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*, de 1987, de Sadi Carnot. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

¹⁶⁸Ver *Termodinámica racional*, de Truesdell. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

Dadas las tendencias de la física teórica desde mediados del siglo XX, no se descarta que entre los principios generales de la física los haya también de orientación neopitagórica, como lo es, por ejemplo, el de simetría¹⁶⁹ (muy relacionado con el prurito de elegancia matemática).

1.2.1.3. Algunas repercusiones de la introducida concepción de teoría

Hay teorías termodinámicas tomadas como teorías relativamente axiomatizadas que en realidad no se corresponden con lo aquí introducido en calidad de teoría axiomatizada. Esto ocurre, por ejemplo, con las denominadas termodinámicas operacionistas, como la de Buchdahl¹⁷⁰ o la de Giles¹⁷¹ (que están especialmente vertebradas en torno al teorema de Carathéodory). En realidad, cada una de estas teorías está formada a su vez por dos teorías axiomatizadas (o mejor, relativamente axiomatizadas), de manera que una teoría axiomatizada se ‘obtiene’ de su acompañante previa construcción de conceptos por metrización fundamental (ver sección 1.4.1.3 de la 2ª parte) fundamentada en los postulados de la teoría de partida (junto con los conceptos que llevan implicados los mismos).

Por razón similar la 2ª etapa de Clausius está constituida por al menos dos teorías relativamente estructuradas (en el sentido laxo) diferentes: una parte de dicha etapa resulta de una (diacrónicamente previa) como resultado de dos metrificaciones: la metrización que lleva a la energía E termodinámica y la metrización que lleva a la entropía S termodinámica.

1.2.1.4. Relación de una teoría con su contenido físico

En la propia sección 1.1. de esta parte se sugiere en definitiva, considerando también la parte inicial de la sección 1.2. de esta parte, que el contenido físico CF de una teoría T es un conjunto de leyes vertebradas con conceptos observacionales. Este conjunto de leyes no ha de estar necesariamente organizado en forma de teoría axiomatizada, pero puede reorganizarse para que de una manera u otra acabe constituyendo una teoría axiomatizada. **Así, una teoría T con cierto contenido físico CF constituye un conjunto organizado de leyes observacionales CF que ha sido transformado de cierta manera en un comocimiento estructurado.**

Siguiendo con una perspectiva general, también cabe considerar la posibilidad de que partiendo de un mismo contenido físico pueda ocurrir que se establezcan dos teorías no equivalentes lógicamente por el hecho de que una de las dos contenga una hipótesis metafísica añadida que de por sí no afecta en principio al contenido físico de partida. Por ejemplo, en el caso de la Termodinámica, ha tenido mucha influencia la hipótesis energetista de que todo fenómeno físico es alguna manifestación física de una substancia primera (en el sentido metafísico), la cual es reconocida en la perspectiva energetista como el propio sustrato ontológico de la magnitud de energía. La hipótesis energetista es una hipótesis que por sí no cambia el contenido físico de la termodinámica clásica; ahora bien, es cierto que la misma ha sido base de un principio metodológico consistente en sistemáticamente intentar plantear inferencias ampliativas¹⁷² en pos de ampliar el conjunto

¹⁶⁹En realidad, el principio de simetría habría que tomarlo como metaprincipio guía en la construcción de teorías físicas. Modernamente muchas teorías físicas han surgido inspiradas en la búsquedas de simetrías, lo cual ha conllevado la incorporación en física de enunciados con belleza matemática cuyo contenido físico fue determinado *a posteriori*, o todavía está pendiente de determinar.

¹⁷⁰Ver, por ejemplo, Buchdahl, H. A., *The concepts of classical thermodynamics*, Cambridge at the University Press, Bentley House, 200 Euston Road, London, 1966.

¹⁷¹Ver, por ejemplo, Giles, R., *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, 1964.

¹⁷²Ver la sección 3.1. de la 1ª parte o el artículo, de Juan Manuel Sánchez, En torno a la génesis de la concepción pseudocientífica de la energía (1ª parte). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

conocido de correlaciones empíricas entre fenómenos macroscópicos (entre 1830 y 1870 se produjo la mayor parte de este conjunto de correlaciones). Por ejemplo, si hay constancia de una correlación entre los procesos de trabajo y los químicos (algo en lo que profundizó Gibbs), es natural la siguiente pregunta en el contexto de la hipótesis energetista: ¿Acaso no habrá otras correlaciones entre los procesos de trabajo y otros todavía desconocidos? Preguntas tales, en cuyo planteamiento subyace la convicción de que pueden establecerse indefinidamente cierto tipo de inferencias ampliativas, tienen sentido en el contexto metafísico de la visión energetista según la cual hay algo común de fondo entre todos los fenómenos de la Naturaleza (*la energía*).

Como observación a modo de recapitulación asociada a esta sección, se afirma que las hipótesis metafísicas no inherentes al método científico tienen la virtud de ‘unificar’ bajo un mismo punto de vista multitud de fenómenos diferentes y de ser base de inferencias ampliativas que potencialmente generen hipótesis fructíferas, pero a la vez son ‘caldo de cultivo’ de falacias tipo *deus ex machina* o de paradojas teóricas en lo relativo a las interpretaciones de teorías en el marco de lo empírico.

1.2.2. ► Enunciación de una teoría ◀

Se destaca además que una misma teoría puede ser expuesta con diferentes formulaciones. Así, se ha diferenciado *grosso modo* entre *enunciación de teoría* y *teoría* en sentido habitual. La enunciación de una teoría puede ser formal o no formal. La enunciación formal de una teoría es la exposición de la misma que refleja la estructura de la teoría sin necesidad de recurrir a los significados de los términos.

La formulación formal de una teoría tiene la ventaja de permitir conocer la estructura de la teoría sin necesidad de recurrir a los significados de los términos constituyentes de su enunciación.

Una adecuada formulación de una teoría con axiomas y conceptos primitivos ha de ‘obedecer’ al menos al hecho de que contiene axiomas y conceptos primitivos. Cuando la formulación de una teoría semejante cumple con este requisito es que al menos se ha efectuado una protoaxiomatización de la teoría dada; *de facto*, desde Kelvin¹⁷³ las teorías termodinámicas se han fundamentado explícitamente en un núcleo de postulados, por lo que es un hecho que la protoaxiomatización es una constante en las formulaciones termodinámicas; sin embargo, en termodinámica no se ha ido más allá de la protoaxiomatización salvo en contadas ocasiones, a pesar del impulso de Ulises Moulines¹⁷⁴ respecto de la axiomatización de la termodinámica neogibbsiana del equilibrio, o el de Julián Garrido¹⁷⁵ respecto de la axiomatización de la termodinámica gibbsiana en el contexto de la termodinámica de procesos cuasiestáticos. Ahora bien, la protoaxiomatización de termodinámicas en general, permite que pueda suponerse sistemáticamente que las formulaciones de las teorías termodinámicas reflejan de manera fidedigna que

- a) toda proposición de la teoría T_i puede inferirse (ya sea lógicamente, conjuntivamente o matemáticamente) a partir de un núcleo N_{T_i} de proposiciones (los axiomas o postulados de la teoría T_i).
- b) todo concepto implicado en la teoría T_i es derivable a través de una definición de un conjunto de conceptos primitivos (o indefinibles) sin implicar más conceptos

¹⁷³Ver, por ejemplo, Thomson W. (Lord Kelvin), *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*. Para más detalles bibliográficos, ver bibliografía.

¹⁷⁴Ver, por ejemplo, Moulines, C. U., A logical reconstruction of simple equilibrium thermodynamics, *Erkenntnis* 9, 101-130, 1975.

¹⁷⁵Ver, por ejemplo, Garrido Garrido, Julián, *Axiomatización de la termodinámica del equilibrio* (Tesis doctoral), Universidad de Granada, 1983.

metateóricos que los lógicos, conjuntistas o matemáticos.

El hecho metateórico expuesto conlleva que al comparar dos termodinámicas sea posible determinar conclusiones comparativas limitándose a comparar sendos núcleos de axiomas y conceptos primitivos de las dos (en el marco de las formulaciones termodinámicas que se han ido transmitiendo los científicos a lo largo de los años).

El hecho de que las diferentes teorías científicas en general estén implicadas en un mismo supraproyecto (el científico) repercute en que resulte necesario que la formulación de una teoría científica especifique tanto sus conceptos genuinamente primitivos como sus axiomas genuinos, y es que cabe esperar que la formulación de una teoría la presente como resultado de un desarrollo propio del supraproyecto científico; sin embargo, entre ideadores de termodinámicas no han faltado los que no han reparado en que participan del supraproyecto científico. Esto ha propiciado reformulaciones termodinámicas en las que los conceptos primitivos resultan diferentes de los genuinamente primitivos; es decir, en Termodinámica no han faltado reaxiomatizaciones relativamente al margen del supraproyecto científico. Por sí sola, una reaxiomatización no da lugar a una teoría diferente, pero puede 'apantallar' los conceptos genuinamente primitivos. Ahora bien, si una teoría científica es interpretada con la metahipótesis de que es fruto del desarrollo general del proyecto científico, a pesar de que *de facto* se haya producido al margen del mismo, se interpretará equivocadamente entonces que los conceptos presentados como primitivos de la teoría son genuinamente primitivos a pesar de que la formulación de la teoría corresponda, por ejemplo, a una reaxiomatización. Al respecto considérese la axiomatización de Julián Garrido¹⁷⁶ de la termodinámica de procesos cuasiestáticos.

La axiomatización de Julián Garrido está inspirada en una versión muy difundida (posiblemente la más difundida de la Termodinámica) en la que tanto W como Q , los conceptos relativamente observacionales fundamentales de la Termodinámica, son dos formas de transferencia de energía E complementarios. Así, la axiomatización de Julián Garrido está inspirada en una formulación de la termodinámica afín al energetismo (planteamiento energetista), en la que E aparece como concepto genuinamente primitivo de carácter metafísico; sin embargo, históricamente el proceso fue inverso a este parecer, pues, de hecho, la E termodinámica se introdujo con una relación de equivalencia entre W y Q vislumbrada fenomenológicamente por Joule a través de su histórico experimento del calentamiento de agua empleando un molinete de palas.

1.2.3. ► Contenido físico en teorías físicas y formulaciones de teorías físicas ◀

Dada la concepción de teoría introducida aquí, un mismo contenido físico puede corresponder a varias teorías diferentes. Dado que una teoría puede ser expresada bajo diferentes formulaciones, un mismo contenido físico también puede quedar implicado en diferentes formulaciones; en general, para un mismo contenido físico habrá más formulaciones que para una misma teoría.

La noción de contenido físico de una teoría ya fue expuesta en la sección 1.1. de esta parte 2. Dado que las termodinámicas en general están pseudoaxiomatizadas en el sentido expuesto anteriormente, se ha presupuesto para lo que sigue que el conjunto de regularidades de un contenido físico de una teoría termodinámica está efectivamente clausurado respecto a la relación de consecuencia..

1.3. Comparación de contenidos físicos dados

Como ya se ha indicado, un contenido físico queda expuesto enunciando una serie de leyes planteadas en una determinada perspectiva epistemológica fundamental. Así, si no

¹⁷⁶Ibidem.

obstante varios contenidos físicos diferentes han sido generados bajo una misma perspectiva epistemológica fundamental, sendos conjuntos de leyes de dichos contenidos físicos estarán planteados entonces en base a las mismas concepciones. Esto implica que las relaciones lógicas entre las leyes de diferentes contenidos físicos podrán establecerse sin necesidad de atender a sendos significados de las concepciones primitivas implicados.

Así, si se estudia el abanico de las posibles particiones en el dominio de lo que puede darse al comparar dos contenidos físicos CF_1 y CF_2 cualesquiera generados en la misma perspectiva epistemológica fundamental, se vislumbran las siguientes como importantes en relación a los objetivos asociados a este ensayo:

1. *a)* que sendos conjuntos de leyes son lógicamente compatibles (es decir que no existe ninguna ley de un contenido físico incompatible con al menos una del otro), o *b)* que son incompatibles (es decir, la negación del caso *a*)).
2. *a)* que sea vacía la intersección de CF_1 con CF_2 , o *b)* que no lo sea.
3. *a)* que $CF_1 \subseteq CF_2$, o *b)* $CF_2 \subseteq CF_1$, o *c)* ni *a)* ni *b)*.

■ En principio otras particiones al respecto pueden ser pertinentes, pero aquí se ha juzgado que las indicadas son de interés directo.

En caso de que CF_1 y CF_2 sean compatibles (caso *a*)) de la partición 1ª de las planteadas explícitamente), podrían introducirse *grosso modo* una comparación de un contenido CF_1 con otro CF_2 simplemente indicando las leyes de CF_2 que no están en CF_1 (o viceversa).

Aprovechando la isomorfia existente entre diagramas de Venn y álgebra de clases, un diagrama de Venn como el que sigue permite compendiar varias indicaciones comparativas sobre un par de contenidos CF_1 , CF_2 :

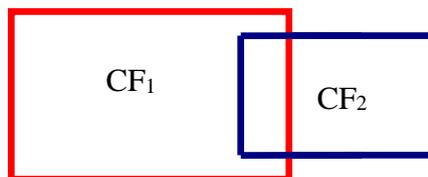


DIAGRAMA 16

En este diagrama figura la posibilidad de que no sea vacía la intersección entre CF_1 y CF_2 .

De cara a adquirir una información comparativa más amplia en relación a CF_1 y CF_2 , una tarea fundamental es establecer si existe o no un macroconjunto válido de leyes (establecidas en la misma perspectiva fundamental de CF_1 y CF_2) tal que CF_1 y CF_2 sean subconjuntos (o 'restricciones') del mismo, y seguidamente acabar de determinar qué parte de dicho macroconjunto es CF_1 y qué parte del mismo es CF_2 . Empleando un diagrama de Venn así queda representado el 'mapa' para el caso de existencia de un macroconjunto respecto de CF_1 y CF_2 :

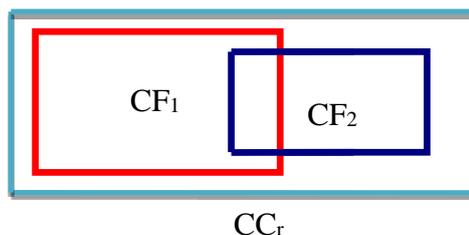


DIAGRAMA 17

CC_r son las siglas del mencionado macroconjunto.

Se advierte, no obstante, que la posibilidad de que exista un CC_r que incluya tanto CF_1 como CF_2 sólo concierne a los casos en que haya compatibilidad entre CF_1 y CF_2 .

Considerando la comparación en función de la antedicha partición 2, en principio puede ocurrir que no sea vacía la intersección del conjunto de leyes que determinan CF_1 con el conjunto de leyes que determinan CF_2 , o bien que sí sea vacía. Será vacía si todas las leyes que determinan CF_1 son lógicamente independientes de todas las leyes que determinan CF_2 . Así, si el conjunto de leyes de uno de los 2 contenidos físicos (CF_1 o bien de CF_2) no está incluido en la intersección del conjunto de leyes de CF_1 con el de CF_2 , hay leyes del mismo independientes de las leyes del otro.

Si es vacía la intersección de CF_1 y CF_2 , corresponde este diagrama de Venn:

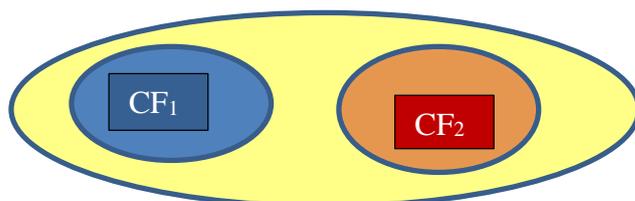


DIAGRAMA 18

Si se trata de estudiar comparativamente 3 contenidos CF_1 , CF_2 y CF_3 , en la misma perspectiva epistemológica, el diagrama de Venn correspondiente sería el siguiente:

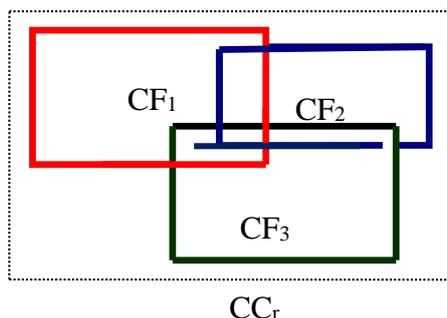


DIAGRAMA 19

Similarmente al caso anterior, si es vacía la intersección de sendos conjuntos de las respectivas leyes de dos contenidos físicos cualesquiera, es que cualquier ley de un contenido físico es independiente de todas las del otro; y si es vacía la intersección de sendos conjuntos de leyes de los 3, es que cada ley de un contenido físico cualquiera es independiente de todas de al menos uno de los otros. Por otra parte, si el contenido físico de uno cualquiera no está incluido en alguna de las intersecciones que pueden presentarse, es que tiene al menos una ley independiente de las de los demás.

Considérese ahora el caso en que, en lo que respecta a CF_1 y CF_2 , hay leyes incompatibles entre sí (se sabe que este caso se da en el ámbito de las termodinámicas relativistas¹⁷⁷). No podría hablarse de un macroconjunto válido que englobe tanto a CF_1 como a CF_2 , pero sería informativo establecer qué relaciones tienen CF_1 y CF_2 respecto a algún conjunto de leyes que se considere válido en principio.

¹⁷⁷Al respecto ver, por ejemplo, Análisis de la extensión de la magnitud de trabajo al contexto relativista (Juan Manuel Sánchez), *Revista Española de Física*, 2009; 23 (3), 43-47

Dado lo expuesto se infiere que, al realizar una comparación entre dos contenidos físicos CF_1 y CF_2 dados, inexorablemente siempre se ha de tomar uno de los dos, o un tercero, como referencia. Por ejemplo, si se diera el caso en que $CF_1 \subseteq CF_2$, una manera de establecer la comparación consistiría en decir que la diferencia entre CF_1 y CF_2 está en que CF_2 tiene un conjunto de leyes (que se ha de indicar) que no tiene CF_1 , lo cual no deja de ser un comentario de CF_2 en relación a CF_1 (o viceversa, puede considerarse un comentario de CF_1 en relación a CF_2).

Cuando al comparar dos contenidos físicos CF_1 y CF_2 se toma como referencia comparativa un tercer contenido físico CF_3 , de todo lo que puede decirse de la comparación de CF_1 con CF_3 y de CF_2 con CF_3 puede deducirse siempre lo que puede decirse comparativamente de CF_1 y CF_2 sin considerar el tercero.

Las conclusiones anteriores se podrían ampliar para el caso en que se tratara de considerar comparativamente 3 contenidos físicos diferentes. Dado lo expuesto antes, también habría que establecer necesariamente la comparación respecto a uno de los 3, o respecto a un cuarto. Por lo general, cuando se elige como referencia comparativa uno de los 3 dados, por razones teóricas suele ser más interesante la comparación respecto al contenido físico más amplio de los tres.

1.4. Comparación de teorías

A partir del análisis ya establecido puede llegarse a conclusiones para el caso de comparar teorías, es decir, de comparar sistemas de conocimiento resultantes de haber estructurado consistentemente contenidos físicos.

Para superar el problema es fundamental acabar de vislumbrar que las conclusiones comparativas sobre termodinámicas han de estar en función de una teoría T_r de referencia (a escoger). Por ejemplo, si T_r es la Física fundamental, *a priori* es posible que los postulados de dos termodinámicas comparadas, subsumidos con las concepciones implicadas en un postulado dado Po_{T_r} de T_r , correspondan a determinados casos relativamente particulares físicamente posibles (según los propios postulados de T_r , dado lo expuesto en la sección 1.2.1. de esta parte) y completamente precisables con términos implicados en el mismo postulado dado Po_{T_r} , de manera que tras efectuar las correspondientes sustituciones en dichos términos sean lógicamente deducibles a partir de Po_{T_r} los postulados de las dos termodinámicas comparadas; pero esta posibilidad no es incompatible con la posibilidad de que ambas termodinámicas puedan ser lógicamente independientes entre sí cuando una de las dos es tomada como referencia comparativa. Concretando, una virtual independencia lógica entre dos termodinámicas cuando una de las dos es la referencia comparativa no implica necesariamente que haya independencia lógica si T_r es la Física fundamental, esto es, puede que dos termodinámicas sean substancialmente diferentes macroscópicamente pero sin embargo no ser así desde un punto de vista microscópico (es decir, no así si se toma como referencia la Física fundamental).

Pero la influencia de la T_r escogida no sólo concierne lógicamente, también concierne conceptualmente. Por ejemplo, es común afirmar que microscópicamente la entropía S de un sistema indica su grado de desorden. Así, microscópicamente, el dominio de S sería el conjunto de todos los estados en que pueda un sistema cualquiera presentarse; sin embargo, macroscópicamente ha ido siendo debatido si dicha concepción es aplicable a cualquier estado en que pueda presentarse un sistema macroscópico; de hecho, los hay que piensan que termodinámicamente es concepto sólo para estados de equilibrio termodinámico.

Consecuencia inmediata de lo antedicho es que no tiene sentido plantearse el problema principal implicado en este ensayo (ver introducción) si previamente no se escoge una teoría T_r para efectuar la comparación. En el enunciado del problema principal implicado en este ensayo no está explícito cuál es T_r , pero, dado que la 2ª etapa clausiana es una referencia natural en la red de termodinámicas, y dado que la 2ª fase de dicha etapa resulta de la 1ª fase de la misma, **se ha optado por establecer a la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana como la T_r a considerar en primera instancia**. Como se verá, una vez resuelto el problema habiendo tomado como referencia dicha teoría termodinámica, a continuación podría llegarse a más conclusiones en caso de que T_r sea la termodinámica de Gibbs¹⁷⁸, la de Carathéodory¹⁷⁹ o cualquier otra teoría física a considerar. Es decir, T_r o bien puede ser una de las termodinámicas comparadas o bien una teoría aparte. Por ejemplo, comparar la termodinámica de Carathéodory con la de Gibbs puede hacerse tomando como referencia la de Gibbs, o bien la de Carathéodory o incluso una teoría no termodinámica, como puede ser la propia Física fundamental.

Con el siguiente esquema se representa la estructura de los sentidos que han de tomar las relaciones a analizar en una comparación entre dos teorías dadas:

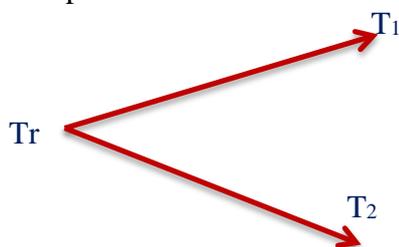


DIAGRAMA 20

De hecho, como se irá detallando en lo sucesivo, la comparación entre T_1 y T_2 consiste en la comparación entre el paso de T_r a T_1 y el paso de T_r a T_2 . La comparación entre ambos procesos consistiría en establecer tanto lo común entre ambos pasos como lo diferente entre ambos pasos.

Pasar de una teoría a otra (como pasar de T_r a otra teoría T_i) puede conllevar cambio en el conjunto de conceptos y/o leyes fundamentales respecto a los conceptos y leyes de T_r .

Por lo expuesto sobre en qué consiste un contenido físico, a la comparación en general de contenidos físicos se le ha de aplicar la misma conclusión establecida en esta sección sobre comparación en general de teorías. Esto es, para comparar sendos contenidos físicos de dos teorías es necesario determinar previamente un contenido físico de referencia.

Una vez establecida T_r , la comparación en sí no requiere un conocimiento exhaustivo de T_r , pero sí requiere de las diferencias de contenido físico entre las teorías comparadas. Para comparar dos teorías T_1 y T_2 en relación a una determinada T_r , es fundamental conocer detalladamente cómo pasar de T_r a T_1 y cómo pasar de T_r a T_2 . Cuanto más organizadas estén T_r , T_1 y T_2 , más relativamente fácil será conocer cómo pasar de T_r a T_1 y de T_r a T_2 . La organización ideal (en lo que respecta a T) es la propia de una teoría axiomatizada. Esto implica que conviene que T_r tenga estructura de teoría axiomatizada para que la operación de comparación se ‘vea’ facilitada si también son teorías axiomatizadas T_1 y T_2 .

¹⁷⁸Ver, por ejemplo, Gibbs, J. W., On the equilibrium of heterogeneous substances, *American Journal of Science*, 3 ser., vol. XVI., pp. 441-458, Dec., 1878.

¹⁷⁹Ver, por ejemplo, Carathéodory, C., *Investigation into the foundations of thermodynamics*, en la recopilación *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Dowden, Hutchinson@Ross, Inc., Stroubsburg, Pennsylvania, 1976.

Dado lo anterior, será de especial interés estudiar las posibilidades más importantes en lo que respecta al paso de una teoría a otra.

1.4.1. ► Paso de una teoría a otra ◀

1.4.1.1. Sobre obtención de una teoría diferente a partir de otra

Dado lo anterior se concluye que

- a) substrayendo un axioma del núcleo N_{T_i} (axiomas) de una teoría T_i se obtiene una teoría T_j tal que T_i y T_j son dos teorías con diferente contenido físico..
- b) añadiendo un axioma al núcleo N_{T_i} de una teoría T_i , que sea lógicamente independiente de los axiomas de N_{T_i} , se 'obtiene' una teoría T_f tal que el T_i y T_f son dos teorías con diferente contenido físico.

■ La operación *b)* anterior de añadir un axioma a N_{T_i} ha de estar 'sometida' a la siguiente restricción metateórica: los conceptos implicados en el nuevo axioma han de poder definirse de los conceptos primitivos implicados en N_{T_i} . Si no fuera así, podría obtenerse cualquier teoría categorialmente diferente a una T_i dada substrayéndole todos sus axiomas y añadiendo otros con conceptos categorialmente diferentes a los implicados en T_i , lo cual no sería de utilidad en absoluto para los fines presentados en este ensayo.

En general, se ha estimado que existen 6 operaciones principales en lo que respecta a pasar de un conjunto de conceptos a otro:

1. metrización fundamental absoluta
2. metrización fundamental derivada
3. metrización inextensional derivada por ley natural
4. metrización extensional derivada por ley natural
5. metrización derivada que ni es del tipo 3 ni del tipo 4
6. extensión de una teoría.

■ Normalmente, una metrización 'reduce' el número de postulados a cambio de un incremento del número de conceptos.

En lo que sigue se entra en detalles al respecto de dichas operaciones lógico-conceptuales; ahora bien, previamente se trata (a continuación) el tema de establecer un conjunto de leyes a partir de otras mediante un cambio de perspectiva fundamental. Esta operación puede conllevar al menos una de las 6 indicadas operaciones conceptuales.

1.4.1.2. Cambio de perspectiva fundamental

Como ya se ha sugerido, hay varias perspectivas fundamentales posibles a la hora de establecer un contenido físico. Ahora bien, en principio, un conjunto de leyes establecidas en una de esas perspectivas puede reorganizarse, o reestructurarse, para que finalmente obtener un conjunto de leyes que se establecerían directamente en otra perspectivas fundamental relativa a un contenido físico. Por ejemplo, es posible reestructurar la termodinámica en la perspectiva de Carnot para obtener una termodinámica en la perspectiva de los físicos inmersos en la tradición epistemológica de Newton; de hecho, se ha concluido que después de Carnot hubo un proceso de conversión de una termodinámica establecida en la perspectiva tecnocientífica a una termodinámica en la perspectiva newtoniana macroscópica de la física clásica.

1.4.1.3. Metrización fundamental

Una de las operaciones lógico-conceptuales claves a considerar, dada la estructura de la red de termodinámicas, es precisamente la de metrización fundamental.

La metrización fundamental consiste en llegar a los conceptos métricos primitivos (o magnitudes fundamentales) de una teoría física tomando como punto de partida el conjunto de leyes físicas de una teoría previamente dada.

Grosso modo, un proceso de metrización fundamental no deja de ser una reconceptualización asociada a un determinado contenido físico.

Constructivamente, una magnitud fundamental se construye con una relación de equivalencia y otra de precedencia o de orden (Mosterín¹⁸⁰ 2000, Stegmüller¹⁸¹ 1979). Por ejemplo, la magnitud *masa* como cantidad de materia (ejemplo relativamente simple), se establece una relación de equivalencia y otra de orden en el dominio de cuerpos físicos macroscópicos: dos cuerpos son equivalentes si, colocándolos en los platillos de una balanza, ésta acaba equilibrada; un cuerpo precede a otro (según la relación de orden) si la balanza se desequilibra por el lado donde está el cuerpo que sigue al otro en orden. Sendos dominios de ambas relaciones deben concebirse con conceptos empíricos (Stegmüller¹⁸² 1979) que, en este caso serán conceptos físicos empíricos.

Tras una metrización fundamental, el contenido físico inicial aparece bajo un nuevo conjunto de postulados; ahora bien, a pesar de que un proceso de metrización fundamental no necesariamente ha de desembocar en una teoría con exactamente el mismo contenido físico que al inicio de la metrización fundamental, **se ha concluido que una metrización fundamental no supone de por sí un cambio de un contenido físico por otro**. Esta conclusión ha de ser justificada, y es que su vislumbración no es directa dada la propia radicalidad del cambio de enfoque metateórico implicado en una metrización fundamental. De hecho, está asociada a toda metrización fundamental una concatenación de cambios radicales de enfoque metateórico, que son los siguientes:

- a) pasar de visualizar un conjunto de leyes sobre un dominio empírico D (conocimiento legaliforme de D) a vislumbrar D como entidad constituida de subconjuntos disjuntos (clases) constituyentes de una partición de D establecida en función de dichas leyes, de manera que se pasa finalmente a un conocimiento cualitativo clasificatorio en el que las cualidades están referidas a los objetos de D .
 - b) establecer leyes relativas a las clases de D que se deducen de las leyes establecidas sobre D .
 - c) establecer una biyección entre las clases de D y un conjunto matemático de números
 - d) transformación del conocimiento legaliforme sobre las clases de D (no considerado en el paso a)) en axiomas expresados matemáticamente sobre el conjunto de números que constituye el recorrido de la biyección del paso c).
- El paso d) es clave porque permite aprovechar los teoremas de la Matemática para realizar inferencias deductivas, empleando para ello el propio lenguaje matemático, tomando como premisas las leyes relativas a las clases de D .

Cuando partiendo de D se pasa a vislumbrar una reunión exhaustiva de partes disjuntas de D , normalmente es que se ha introducido una relación de equivalencia R , fundamentada en una parte del conocimiento legaliforme en relación a D , tal que las partes de D constituyen precisamente el propio conjunto cociente D/R (o partición D/R).

Y si por separado son metateóricamente considerables los cambios a), b), c) y d), más lo será el resultante de la concatenación de a), b), c) y d), lo cual explica que no resulte nada ostensible que una metrización de por sí no implique cambio de contenido físico a pesar de las radicales reconceptualizaciones que una metrización fundamental conlleva. Si además se efectúan subsiguientes pasos metateóricos, como los de Gibbs desligando de su

¹⁸⁰Mosterín, J., 2000, *Conceptos y teorías en la ciencia*, Alianza Editorial: Madrid.

¹⁸¹Stegmüller, Wolfgang, 1974 *Probleme und Resultate der Wissenschaftstheorie und Analytischen Philosophie Band II: Theorie und Erfahrung*, Springer-Verlag: Heidelberg. (Versión española: Stegmüller, Wolfgang, 1979, *Teoría y Experiencia*, Ariel: Barcelona, Caracas, México.)

¹⁸²Ibidem.

génesis sendas metrificaciones de energía y de entropía, todavía más considerable resulta el cambio conceptual final que conlleva una metrificación fundamental (independientemente de que puedan o no conllevar cambio de contenido físico).

Ahora bien, es posible que de manera explícita o implícita se introduzcan, por mor de metrificación fundamental relativa a la teoría de partida, postulados ‘auxiliares’ necesarios independientes de los postulados de la teoría de partida. Cuando ello es así, sí hay cambio de contenido físico asociado a metrificación fundamental. La posibilidad acabada de remarcar resulta clave en la superación del problema, pues de por sí ‘abre’ la expectativa de que en el propio paso hacia una termodinámica basada en $\{E,S,T\}$ haya cambio de contenido físico, respecto a la termodinámica de partida basada en $\{W,Q,T\}$, y es que las magnitudes fundamentales E y S se introdujeron a través de metrificaciones fundamentales fundamentadas, a su vez, en la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana (una termodinámica directamente ‘heredada’ de las previas a la 2ª etapa clausiana). Dado lo expuesto hasta ahora, puede vislumbrarse que la 2ª etapa de Clausius en realidad es una teoría formada a su vez por al menos dos teorías termodinámicas pseudoaxiomatizadas en la que los conceptos fundamentales de una de las dos (E y S) resultan de dos metrificaciones fundamentales. Estas conclusiones repercuten en la clarificación del transfondo de las termodinámicas de Gibbs y Carathéodory, pues *grosso modo* puede decirse que tanto Gibbs como Carathéodory ‘recogieron’ el resultado de dichas metrificaciones clausianas, aunque subsiguientemente lo descontextualizaran de ellas, además de introducir hipótesis no asumidas por Clausius.

En general, dado que en principio pueden plantearse diferentes metrificaciones fundamentales que partan de una misma teoría, es posible que partiendo de una misma teoría se den casos de teorías lógico-conceptualmente no homólogas entre sí, pero no obstante con un mismo contenido físico.

En este proyecto se distingue entre *metrificación fundamental absoluta* y *metrificación fundamental relativa*. Una metrificación fundamental absoluta es una construcción lógico-epistémico-empírica que da lugar a una magnitud a partir de una teoría que carece de magnitudes, y una magnitud obtenida por metrificación fundamental relativa es resultado de una construcción conceptual, epistemológicamente igual que la fundamental absoluta, que no obstante parte de la consideración de una teoría que abarca magnitudes ya incorporadas en él; **ahora bien, una magnitud obtenida por metrificación fundamental relativa no es una magnitud derivada (ver sección que sigue), pues la obtención de una magnitud derivada no va más allá de subsumir las magnitudes previas con concepciones lógicas, conjuntistas o matemáticas (y no más), mientras que en una metrificación fundamental relativa también están implicadas concepciones al margen de las lógicas, conjuntistas o matemáticas; además, en una metrificación fundamental relativa, al igual que en una metrificación fundamental absoluta, es inherente a la misma la aplicación de postulados de la teoría previa.**

Es importante destacar que una magnitud fundamental relativa puede ser un concepto primitivo o no según el caso (considerar que una cosa es hablar de un tipo de concepto, como es el caso de una magnitud, y otra es hablar de conceptos en general de una teoría). Por ejemplo, la energía termodinámica E puede ser introducida como concepto primitivo (como pasa con Gibbs), pero si se introduce en la teoría el concepto de relación de equivalencia entre trabajo W y calor Q , entonces será un concepto derivado en la teoría dada a pesar de que E sea introducida como magnitud fundamental.

1.4.1.4. Metrificación derivada

Como ya se ha indicado, en este proyecto se considera que una magnitud derivada se obtiene subsumiendo las magnitudes previas con concepciones lógicas, conjuntistas o matemáticas (y no más), mientras que una metrificación fundamental relativa implementa,

conceptos no métricos, postulados varios, y, por definición, magnitudes (de una teoría previa); todo ello combinado con concepciones lógicas, conjuntistas o matemáticas.

Estableciendo la distinción entre metrización derivada y metrización fundamental relativa se considera que se supera el debate sobre si magnitudes como la temperatura empírica son resultado de una metrización derivada o no. Stegmüller¹⁸³ y otros autores consideran que la temperatura empírica es una magnitud derivada porque requiere la introducción previa de la magnitud longitud, dado que lleva inherente el establecimiento de intervalos delimitados por marcas en un tubo; mientras que otros consideran que la temperatura empírica es fruto de una metrización fundamental. Dada la distinción señalada, se considera en el desarrollo de este proyecto, que la temperatura empírica es fruto de una metrización fundamental relativa.

Dentro del apartado de las metrificaciones derivadas se hace especial atención aquí a la metrización derivada por ley natural (ver sección siguiente), que tiene especial interés en lo que respecta al tema de la extensión de la Termodinámica a las situaciones no prefijadas en las termodinámicas históricamente fundamentales

1.4.1.5. Metrización derivada por ley natural

Con el fin de analizar la extensión T_x' de una termodinámica T_x (algo a considerar en el estudio de las denominadas termodinámicas irreversibles), se ha considerado como concepción metateórica de referencia la de *metrización derivada por ley natural*.

En este proyecto se consideran dos tipos de metrización derivada por ley natural dada una magnitud fundamental M establecida en un dominio D originario dado. Cada una de estas metrificaciones derivadas se caracteriza por consistir en la conformación de una magnitud M' no fundamental (o derivada) construida a partir de M .

En el 1^{er} tipo de dichas metrificaciones derivadas el dominio de M' es el mismo dominio D que tiene M , y como *definiens* de M' está una fórmula $f_{M,D}$ que coincide con una fórmula de ley, en la que está M implicada, válida en todo el dominio D (fórmula en la que las magnitudes que no son M tienen un dominio que abarca D). Por ejemplo, en capítulos de obras neoclausianas actuales de termodinámica de procesos, como resultado de avatar postclausiano es común definir la magnitud S de entropía empleando la

expresión “ $\Delta S = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ}{T}$,” (o similar), cuando que, originariamente, esta igualdad

correspondía a una ley a través de la cual se calcula ΔS sin corresponder a la propia definición de la entropía S . A una metrización derivada por ley natural de este tipo se le denomina en este proyecto *metrización inextensional derivada por ley natural*. La utilización del término “inextensional” se debe a que la nueva magnitud M' obtenida a partir de M tiene el mismo dominio D que M .

Si se considera el ejemplo expuesto de metrización inextensional derivada por ley natural, puede inferirse que tras una metrización inextensional derivada muy bien puede quedar oscurecida la concepción originaria que subyace en la magnitud M pilar de M' ; en efecto, al emplear como *definiens* la fórmula anterior para definir S queda atrás, olvidado, que S se introdujo planteando una relación de equivalencia para el dominio de las transformaciones calor-trabajo (tal como hizo Clausius¹⁸⁴). Esta problemática teórica acarreada ha causado a su vez que haya habido cierta desorientación a la hora de intentar averiguar si la entropía S es o no aplicable más allá del equilibrio. En general, cuando se

¹⁸³Stegmüller, Wolfgang, *Teoría y experiencia*, editorial Ariel, Barcelona-Caracas-Méjico, abril de 1979. Ver detalles bibliográficos en bibliografía.

¹⁸⁴Ver, por ejemplo, Rudolf Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*. Ver detalles bibliográficos en bibliografía.

establece una metrización inextensional derivada por ley natural queda oscurecido si la concepción originaria de M es o no aplicable a un dominio D' tal que $D \subset D'$.

Una vez establecida una metrización inextensional derivada por ley natural es habitual que se olvide la concepción originaria de una magnitud M (la previa a la metrización inextensional derivada por ley natural). Semejante olvido puede llevar a desistir en la extensión de M a un dominio $D'-D$ porque el marco conceptual relativo al conjunto $D'-D$ sea categorialmente diferente al marco conceptual de las leyes válidas en D que conlleven M . Es decir, *a priori* pueda ocurrir que por pérdida del sentido originario de una magnitud M se pierda perspectiva y, con ello, posibilidad de vislumbrar una extensión lícita de M a un dominio D' tal que $D'-D \neq \emptyset$, a pesar de que, no obstante, la concepción originaria de M pueda aplicarse tanto en D como en D' . Así, en general no se puede descartar la posibilidad de que en relación a M sea posible establecer para $D'-D$ una metrización derivada por ley natural diferente a la que pueda efectuarse para M en D .

El otro tipo de metrización derivada por ley natural corresponde a un tipo de extrapolación aplicada para un dominio $D'-D$ (con D como dominio originario). Con este tipo de extrapolación se introduce M' a través de un *definiens* que consiste en una fórmula $f_{M,D'}$ de ley en la que está implicada M (cuyo dominio es estrictamente D) y otras magnitudes que no obstante también abarcan D' como parte de su dominio (esto último es necesario para producir una metrización extensional derivada por ley natural); esta fórmula $f_{M,D'}$ originariamente se cumple en D como ley, pero, dado que las magnitudes implicadas en la misma que no son M también pueden establecerse en D' , la misma fórmula puede establecerse tanto en D como en D' como *definiens* de la magnitud M' establecida a partir de M . Por ejemplo, supongamos un dominio D para el que se han introducido ya los conceptos de t (temperatura empírica) y V (volumen), de manera que el concepto de t haya sido introducido empleando el termómetro de mercurio. Ciertos resultados empíricos inducen a establecer una ley, según la cual la temperatura t de una gas a presión constante es una determinada función φ del volumen V del mismo (Ley de Charles y Gay-Lussac). Se acepta, pues, la hipótesis de que para los gases se cumple: $t = \varphi(V)$. Dado esto, en relación a valores de temperatura que caen fuera del punto de congelación y del de ebullición del mercurio está la posibilidad de tomar la decisión de aceptar la validez de la relación $t = \varphi(V)$ también fuera del dominio D originario de definición de t . Para la realizabilidad de esta estipulación basta con predecir que para el dominio de definición de V se pueden determinar valores- φ tales que caen fuera del dominio originario de definición de t . Para estos volúmenes se hace equivaler la temperatura a $\varphi(V)$.

A una metrización derivada por ley natural de este 2º tipo se le denomina *metrización extensional derivada por ley natural*. En general, para una concepción- M termodinámica hay *de facto* diferentes fórmulas de cálculo según se esté en el equilibrio o no; su introducción por medio de metrización inextensional derivada por ley natural no será la misma en el equilibrio que en el no equilibrio. Esto implica, a su vez, que si se olvida la concepción originaria de M considerando sólo la fórmula que se halló para ella en el equilibrio, no será posible para ella establecer una metrización derivada por ley natural en el no equilibrio, pues entonces de ninguna fórmula en el no equilibrio podría identificarse ninguno de sus términos como correspondiente a la magnitud M .

1.4.1.6. Extensión de una teoría

En lo que respecta al análisis comparativo de las extensiones de las termodinámicas dadas, se ha de clarificar previamente en qué consiste una *extensión de una termodinámica* relativa a la extensión de su dominio en el ámbito de lo fenoménico.

Si se considera una termodinámica T_x cuyo dominio original es D resulta natural plantearse intentar determinar una termodinámica extendida T_x' tal que

- a) sea válida en un dominio D' tal que $D \subset D'$
- b) cuando subsumimos exclusivamente el dominio D con los conceptos de T_x' obtenemos ineludiblemente, sin necesidad de introducir nuevas metrificaciones fundamentales, lo explícito sobre los conceptos implicados de hecho en T_x .
- c) cuando subsumimos exclusivamente el dominio D con los conceptos de T_x' obtenemos ineludiblemente los postulados de T_x .

■ Así, dada una termodinámica T_x concerniente a un dominio D , se dirá de toda termodinámica T_x' que cumple las condiciones a), b) y c) anteriores que es una *extensión de T_x correspondiente a la extensión de D a D'* . Según lo determinado sobre en qué consiste la ‘extensión’ de una termodinámica, puede vislumbrarse que, por lo general, una extensión de una termodinámica dada implica determinar una teoría relativamente más general que la de partida.

Dada una teoría T_x válida en un dominio D , puede que parte de las ideas aplicadas para obtener la teoría T_x sean también válidas en un dominio D' tal que $D \subset D'$, pero no así otra parte de las ideas aplicadas para obtener T_x . En este caso puede ocurrir que T_x se obtenga de T_x' al aplicar las ideas para construir T_x' en lo referente al dominio D . Esta circunstancia se da, por ejemplo, al extender la termodinámica de Clausius al contexto relativista. En este contexto, hay ideas no válidas de Clausius, pero también las hay que sí a pesar de que inicialmente fueran aplicadas por Clausius para construir su termodinámica en lo referente al dominio no relativista.

■ Ahora se está en condiciones de aclarar expresiones como “generalización fuera del equilibrio”. Esta expresión se refiere a un enunciado legaliforme sobre el no equilibrio tal que del mismo se infiere otro relativo a estados de equilibrio cuando subsumimos exclusivamente el dominio de los estados de equilibrio con los conceptos implicados en el dominio de los estados fuera del equilibrio.

Núcleo de un conjunto de teorías

Una teoría axiomatizada, o pseudoaxiomatizada, consta de leyes lógicamente fundamentales y conceptos lógicamente fundamentales. Todo concepto puede ‘extenderse’ en principio más allá de un dominio dado (la ‘extensión’ puede establecerse de varias maneras); todo axioma puede ‘extenderse’ en principio más allá de un dominio dado (esta operación de ‘extensión’ puede establecerse de varias maneras). Todo concepto puede ‘restringirse’ a un dominio incluido en el de entrada (esta operación de ‘restricción’ puede establecerse de varias maneras); todo axioma puede ‘restringirse a un dominio incluido en el de entrada (esta operación de ‘restricción’ puede establecerse de varias maneras).

Una teoría se considera nuclear de un conjunto de teorías si todo elemento del mismo puede obtenerse de la nuclear realizando al menos una de las siguientes operaciones:

1. Extender al menos un concepto del núcleo.
2. Restringir al menos un concepto del núcleo.
3. Extender al menos un axioma del núcleo.
4. Restringir al menos un axioma del núcleo.
5. Introducir al menos un nuevo axioma tal que cada concepto implicado o bien sea del núcleo o bien pueda obtenerse por extensión o restricción de uno del núcleo.

1.4.2. Extensión de una termodinámica

1.4.2.1. Establecimiento de nuevas hipótesis en termodinámica sin recurrir a la Física fundamental

Una parte de los autores de peso, en lo que respecta a la termodinámica de los procesos irreversibles, han realizado sus aportaciones en base a una metodología en la que la física

fundamental queda claramente en un segundo plano. Por ejemplo, el *teorema de mínima producción de entropía*, para estados estacionarios, fue determinado realizando un tipo de inferencia inductiva que se detalla en este apartado; sin embargo, como ocurre con toda conclusión propia de una inferencia inductiva, la justificación final se ha de realizar a través de una inferencia deductiva, que en física o bien parte de postulados de la física fundamental o bien de leyes corroboradas experimentalmente que implican el mismo juego de conceptos implicado en la conclusión dada.

Se recurre a la matemática, o a la lógica, para hallar y determinar una hipótesis H de la que pueda derivarse una proposición P ya constatada. Esta hipótesis H ha de ser tal que, habiendo tomado previamente una determinada regla deductiva válida R como regla deductiva a aplicar, conjuntándola con una proposición B se infiere la proposición P . Así, en la metodología señalada se parte de un par (P, R) como punto de partida para localizar una H tal que de ella se derive lógicamente la proposición P mediante la aplicación de R tras combinar H con una proposición B . De esta manera, desde un punto de vista operativo, se introduce, como conjunto de incógnitas lógicamente a determinar, una hipótesis H consistente en ser, por una parte, una premisa del razonamiento R prefijado, y por otra ser proposición que, combinada con una proposición B , deriva en la proposición P prefijada. Dado que aunque se cumpla $A \rightarrow C$ no se puede concluir $C \rightarrow A$, resulta entonces que la hipótesis que se establezca con esta metodología no ha de ser necesariamente verdadera, pero sí, al menos, plausible. Además, como es consabido, es posible concluir una proposición verdadera partiendo de una premisa falsa, incluso razonando correctamente. Esto puede acontecer cuando en un discurso se pasa de algo relativamente general a algo relativamente particular. Por ejemplo, es falso que en todos los países europeos haya olivos, pero razonando correctamente se deduce de ello algo cierto, que en Grecia hay olivos.

Esta metodología subyace en el tema de la *Hipótesis del equilibrio local* y en la ecuación que presenta Jou, en *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles*¹⁸⁵, para obtener una generalización de la *ecuación de Gibbs* que amplíe el contenido de la termodinámica. Para ello, Jou aplica las fórmulas de *desarrollos de Taylor* obteniendo una igualdad tal que la ecuación clásica de Gibbs es deducible de la misma, para determinados casos particulares.

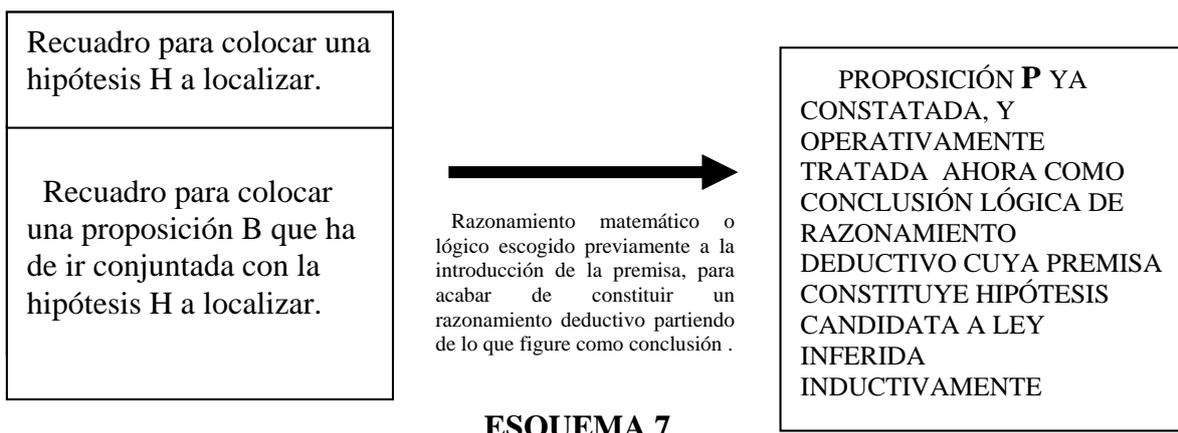
Es decir, para plantear una nueva ley física como hipótesis plausible a corroborar (en el contexto de la inferencia inductiva), se suele intentar en el contexto de la lógica “rellenar” los recuadros “vacíos” de la parte izquierda del esquema 7 (ver página siguiente) con flecha que indica sentido de deducción lógica.

Podría decirse, del procedimiento sugerido mediante el esquema 7, que constituye una inferencia inductiva obtenida aplicando la propia matemática o bien la lógica.

En el campo de la matemática hay muchos métodos y recursos que se han ido acumulando desde los tiempos de Tales de Mileto. En el campo de la física fundamental ha adquirido especial importancia la topología matemática, como ocurre en lo concerniente a las relativamente novedosas, aunque pendientes de corroborar, teorías de las cuerdas y supercuerdas. En el campo de la Termodinámica de los procesos irreversibles son frecuentemente aplicados los métodos matemáticos asociados a los *desarrollos de Taylor* de funciones matemáticas.

Necesariamente, la hipótesis H a localizar ha de abarcar, dado el objetivo subyacente en su establecimiento, un dominio más extenso que el de P (o sea, que además incluya al de P).

¹⁸⁵Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.



ESQUEMA 7

Un caso importante en donde está implicada una inferencia inductiva del tipo expuesto, aunque al margen, de entrada, del ámbito de la Termodinámica, es el de la obtención de la fórmula de cálculo de la energía mecánica relativista restringida. Esta fórmula se introduce normalmente como deducida con el mismo tipo de inferencia inductiva expuesto aquí anteriormente. Su justificación *a posteriori* se realiza en base a principios epistémico-metafísicos y fenómenos corroborados experimentalmente. El correspondiente razonamiento matemático que se introduce está también basado en los métodos implicados en los desarrollos de Taylor de funciones matemáticas.

También, en el campo de la teoría de la relatividad, pero en relación directa con la Termodinámica, está el asunto de los sucesivos intentos, más o menos explícitos, de introducir una fórmula para el trabajo termodinámico relativista. El estudio de la introducción del concepto de trabajo en el contexto relativista debería ser una referencia para un análisis metateórico de dicho concepto y de la termodinámica en general.

De hecho, en lo concerniente a la magnitud de trabajo en el contexto relativista, se ha intentado introducir fórmulas de trabajo matemáticamente análogas a la de trabajo en el contexto newtoniano, aunque implicando magnitudes asociadas al contexto relativista; no obstante, a pesar de que para velocidades suficientemente menores que la de la luz dichas fórmulas pasan a ser matemáticamente iguales a la clásica del contexto newtoniano, han de ser justificadas (además de hecho resulta que son diferentes entre sí según el autor, por lo que una sería la correcta, si es que hay una correcta, y las otras serían erróneas); en realidad, se puede argumentar que se ha de concluir que ninguna de las planteadas hasta ahora es correcta¹⁸⁶ (Sánchez, 2009) en el contexto del concepto de trabajo como acción que conlleva sólo desplazamiento espacial (y no desplazamiento en el espaciotiempo), de hecho, además todo parece indicar que no sea posible establecerse una fórmula analítica de trabajo relativista (Sánchez, 2009) en dicho contexto. En el mismo artículo aludido de Sánchez, sobre el problema de la extensión de la magnitud de trabajo como acción que sólo conlleve desplazamiento espacial, al contexto relativista, se introduce una definición operacional de trabajo que se supone es lo bastante general como para que pueda aplicarse tanto para el contexto relativista como para el contexto newtoniano.

En el campo de la termodinámica extendida se ha acostumbrado a establecer fórmulas que, por ejemplo, abarcan la entropía clásica de Gibbs del equilibrio, y que son resultado de obtener una fórmula más general que alguna finalmente corroborada experimentalmente en el área de la termodinámica del equilibrio. De estas fórmulas más

¹⁸⁶Sobre el problema de las fórmulas de trabajo relativista, ver el artículo, de Juan Manuel Sánchez Ferrer, *Análisis de la extensión de la magnitud de trabajo al contexto relativista*, en Revista Española de Física, volumen III, septiembre de 2009.

generales se puede pasar deductivamente, de manera correcta si se aplica alguna regla deductiva matemática o lógica, a las corroboradas para la termodinámica no extendida; pero ello no quiere decir que tales fórmulas más generales sean verdaderas, ni siquiera que tengan un sentido determinado claro, pues puede ocurrir que las funciones de estas fórmulas así conseguidas no correspondan en realidad a ninguna magnitud física con algún sentido empírico. Así, estas fórmulas requieren de justificaciones *a posteriori* en lo que respecta a si tienen sentido, y si lo tienen, requieren de subsiguiente justificación de si son verdaderas o falsas. Por tanto, estas justificaciones han de abarcar, por una parte, la clarificación del significado de los términos implicados en la fórmula a justificar (pues, de hecho, incluso puede ocurrir que ilícitamente se suponga, de al menos uno de tales términos, que corresponde a magnitud física con sentido empírico), y por otra, que sean verdaderas. Normalmente, estas justificaciones se han ido estableciendo en base a la *Física estadística*; pero, a su vez, resulta que ésta no puede presentarse como definitiva en cuanto a validez.

Al respecto del contenido del párrafo anterior, puede considerarse como caso de referencia una introducción, establecida por Casas y Jou (2003), de una función entrópica de estado para sistemas en no equilibrio¹⁸⁷. Esta función entrópica de estado $S_{\neg\text{equilibrio}}$ la introducen de entrada matemáticamente. Tal y como la exponen, es tal que el valor límite de $S_{\neg\text{equilibrio}}$ es igual a $S_{\text{equilibrio}}$ (función de entropía en situaciones de equilibrio) al ir aproximándose indefinidamente a una situación de equilibrio desde una de no equilibrio termodinámico (esto es, $\lim_{\neg\text{equi.} \rightarrow \text{equi.}} S_{\neg\text{equi.}} = S_{\text{equi.}}$). En realidad, Casas y Jou no establecen de entrada una construcción empírica de la magnitud asociada a la función $S_{\neg\text{equilib.}}$, a pesar de que partiendo de una reconstrucción del concepto entrópico clausiano (ver capítulos 6 y 7 de la 1ª parte) puede introducirse de manera empírica la entropía gibbsiana del equilibrio; no obstante, *a posteriori* exponen una justificación teórica para introducir una magnitud asociada a la función $S_{\neg\text{equilib.}}$, complementándola con un punto de vista física-estadístico en el contexto de la metodología de las simulaciones: de hecho, Casas y Jou realmente introducen *a posteriori* la magnitud asociada a $S_{\neg\text{equilib.}}$ yendo finalmente más allá de una mera inferencia inductiva establecida recurriendo a la matemática.

La entropía gibbsiana del equilibrio puede relacionarse con la construcción entrópica de Clausius, para llegar a la conclusión de que la función $S_{\text{equilib.}}$ es función, a su vez, de las funciones de temperatura absoluta del equilibrio $T_{\text{equilib.}}$, de calor Q y de trabajo W : esto es, $S_{\text{equilib.}} = f(T_{\text{equilib.}}, Q, W)$. Como $S_{\text{equilib.}} = f(T_{\text{equilib.}}, Q, W)$ y $T_{\text{equilib.}} = g(Q, W)$ se deduce

$S_{\text{equilib.}} = j(Q, W)$. Además, desde el punto de vista gibbsiano $\frac{1}{T_{\text{equilib.}}} = \frac{\partial S_{\text{equilib.}}}{\partial E}$ -con E

energía termodinámica (o interna) del sistema-. En principio, en el contexto de una inferencia inductiva como la expuesta anteriormente, es factible introducir una función

$S_{\neg\text{equilib.}}$ tal que $S_{\neg\text{equilib.}} = r(Q, W)$, $\frac{1}{T_{\neg\text{equilib.}}} = \frac{\partial S_{\neg\text{equilib.}}}{\partial E}$, y $\lim_{T_{\neg\text{equilib.}} \rightarrow T_{\text{equilib.}}} S_{\neg\text{equilib.}} = S_{\text{equilib.}}$,

considerando la hipótesis de que $T_{\neg\text{equilib.}}$ es función $T_{\neg\text{equilib.}} = h(Q, W)$.

Dada la igualdad de carácter gibbsiano $\frac{1}{T_{\neg\text{equilib.}}} = \frac{\partial S_{\neg\text{equilib.}}}{\partial E}$, para que tenga sentido

empírico la función $S_{\neg\text{equilib.}}$ es necesario en principio que tenga sentido empírico $T_{\neg\text{equilib.}}$, pues la concepción de temperatura absoluta es relativamente más observacional

¹⁸⁷Esta introducción de Casas y Jou, de función entrópica de no equilibrio, corresponde al artículo (ya citado) Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals, publicado en *Reports on progress in physics*, 2003

que la concepción de entropía. De hecho, Casas y Jou introdujeron una manera de determinar la temperatura $T_{\neg\text{equilib.}}$ (ver sección 9.2.) de los sistemas mediante experiencias empíricamente realizables, siempre y cuando estén determinadas para los mismos las condiciones de no equilibrio, de manera afín a la practicada en la construcción kelviniano-clausiana que indirectamente deriva en la entropía gibbsiana de equilibrio. Concretando, Casas y Jou introdujeron una magnitud $T_{\neg\text{equilib.}}$, en el contexto de las máquinas térmicas, para fuentes de calor en no equilibrio con unas condiciones de no equilibrio que necesariamente han de estar bien determinadas, y tales que también las energías termodinámicas de sus partes estén determinadas. Por otra parte, también se verifica una condición necesaria para la introducción empírica de Casas y Jou de $T_{\neg\text{equilib.}}$: $T_{\neg\text{equilib.}}$ es compatible con la existencia de una función $S_{\neg\text{equilib.}}$ tal que

$$\frac{1}{T_{\neg\text{equilib.}}} = \frac{\partial S_{\neg\text{equilib.}}}{\partial E}.$$

Sin embargo, Casas y Jou no expusieron una construcción conceptual de la magnitud $S_{\neg\text{equilib.}}$ de sistemas determinados dados. Ahora bien, este vacío conceptual no implica que no pueda asegurarse que $S_{\neg\text{equilib.}}$ tenga sentido empírico. Para asegurar ello basta, en realidad, con comprobar que conociendo la función $S_{\neg\text{equilib.}}$ (a través de la igualdad

$$\frac{1}{T_{\neg\text{equilib.}}} = \frac{\partial S_{\neg\text{equilib.}}}{\partial E}) \text{ pueden determinarse cantidades que pueden medirse}$$

experimentalmente, incluso en contextos diferentes al de las máquinas térmicas (pero con concepciones del mismo tipo que las implicadas en las máquinas térmicas), y también predecir procesos termodinámicos.

1.4.2.1.1. Riesgo de contradicción lógica estableciendo una ley más general con la metodología expuesta de inferencia: el caso de la Ecuación de Cattaneo

Se discute a continuación, desde un punto de vista lógico formal general, la problemática que puede surgir en el establecimiento de una inducción del tipo como el presentado en los párrafos anteriores a esta sección.

Si se desea establecer una ley H de dominio más extenso que el de una proposición P previamente corroborada, no se ha de olvidar que la proposición P es un elemento de un conjunto de proposiciones que constituyen una teoría. Es decir, el establecimiento de H a partir de un par (P, R) ha de ser lógicamente compatible con P y el resto de proposiciones del conjunto al que pertenece P . Si no se tiene en cuenta esto, puede ocurrir que se opte por una H que, no obstante, incluso siguiendo correctamente el procedimiento inductivo descrito, sea igual a $H' \wedge D$ (siendo H' una proposición que conjuntada con D da lugar a H , y siendo D una proposición que incluye como propio el dominio de una proposición A de la misma teoría a la que pertenece P , pero con la particularidad de que D restringida al dominio de A es igual a $\neg A$). He aquí un esquema de derivaciones lógicas que muestra cómo derivar, lícitamente, de una proposición H , una proposición P previamente aceptada, cumpliéndose a la vez que el planteamiento de H conlleva una contradicción con una

proposición de la teoría previamente aceptada:
$$\left. \begin{array}{l} H = H' \wedge D \\ B \end{array} \right\} \rightarrow H' \wedge D \wedge B \rightarrow H \wedge B \rightarrow P.$$

Al introducir $H' \wedge D$ se introduce implícitamente D , y así resulta que implícitamente se introduce $\neg A$. Esto es, implícitamente se acaba introduciendo una contradicción al afirmarse entonces $A \wedge \neg A$. Como ya Aristóteles concluyó, de una contradicción es posible deducir cualquier posible proposición enunciable con los propios términos de la teoría dada: esto es, una catástrofe metateórica. En palabras del filósofo Jesús Mosterín:

“Cuando se descubre una contradicción en una teoría de la matemática o de alguna ciencia empírica, inmediatamente es rechazada la teoría, pues carece de todo valor, ya que cualquier cosa se sigue de ella, tanto una afirmación cualquiera como su negación”¹⁸⁸.

Esto es, dado, por ejemplo, el contexto de una teoría física, una vez establecida explícitamente o implícitamente una contradicción, puede deducirse a partir de la misma, con una inferencia correcta, cualquier proposición falsa en el contexto físico.

Esta conclusión sugiere que si después de introducir una proposición H se confirma una contradicción, al menos un aspecto de dicha introducción ha de ser variado.

La introducción implícita de una proposición como D es algo que puede ocurrir perfectamente aunque sea conocida una proposición como A que sea contrariada con la afirmación de D . Esta posibilidad se hace cada vez más patente a medida que aumenta la complejidad del entramado lógico y conceptual de la teoría a considerar.

Es infinito el conjunto de tipos de posibles combinaciones de derivaciones lógicas que repercuten en una contradicción lógica, al introducir una H con el método expuesto. Este conjunto podría ser determinado partiendo de las leyes y principios lógicos. He a continuación otro caso.

H

Si se plantea una proposición H tal que \underline{B} , hay que considerar la posibilidad de la

P

existencia de una proposición E , ya presente en la teoría T en la que está insertada P , tal que, implícitamente, $(H \wedge E) \rightarrow \neg F$, siendo F , a la vez, una proposición aceptada como extensión de una proposición implicada con la aceptación de P . Es decir, puede ocurrir, si no se acaba de considerar explícitamente todo el entramado lógico y conceptual de la teoría T en la que está P , que se introduzca una H tal que $\exists(E, F) \in T \times T / H \wedge E \rightarrow \neg F$. Esto constituiría otra manera plausible de llegar a establecer de manera implícita una contradicción $F \wedge \neg F$, y así introducir implícitamente proposiciones falsas en el contexto de los conceptos implicados en la teoría T dada. Este esquema lógico (asociado a una posible manera de establecer implícitamente una contradicción) corresponde, por ejemplo, a la introducción, como extensión de la ley de Fourier¹⁸⁹, de una ley de la termodinámica sobre la transmisión irreversible de calor, asociada a los casos en que no es desestimable el tiempo de relajación τ ¹⁹⁰ de flujo calorífico irreversible: la *ecuación de Cattaneo*¹⁹¹.

La ley de Fourier no contraviene ningún principio general propiamente termodinámico; ahora bien, dada la ley de Fourier, si se efectúa un cambio en el gradiente espacial de temperatura en el sistema dado, el flujo calorífico cambia instantáneamente en todos los puntos del sistema dado. Por tanto, de la ley de Fourier se infiere que son posibles transmisiones de energía a velocidades no acotadas (y, por tanto, a velocidades superiores a la de la luz). Esto es, la ley de Fourier contraviene uno de los principios de la física relativista (una teoría de la física fundamental), y es que en física relativista se considera imposible cualquier transmisión energética a través del espacio a velocidades superiores

¹⁸⁸Comentario extraído de la obra *Lógica de primer orden*, de Jesús Mosterín (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

¹⁸⁹Ley de Fourier: $q = -\lambda \nabla T$, donde T es la función temperatura absoluta, y donde λ es un factor dependiente de la temperatura, denominado *conductividad térmica*.

¹⁹⁰Tiempo de relajación τ : tiempo que tarda el sistema en llegar a una situación de flujo calorífico estable.

¹⁹¹*Ecuación de Cattaneo*: $\tau \frac{\partial q}{\partial t} = -(q + \lambda \nabla T)$, con τ siendo el período de relajación del flujo calorífico q .

Para detalles en torno a la ecuación de Cattaneo ver, por ejemplo, *Extended Irreversible Thermodynamics*, de David Jou, J. Casas Vázquez y G. Lebon (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

a la de la luz. Este problema denota que superar esta ley no solamente estriba en la natural ambición de extender leyes termodinámicas hacia ámbitos cada vez más amplios, sino también en la necesidad de superar los problemas teóricos que ella plantea implícitamente. Una de las leyes que marcaron hito en este asunto fue precisamente la *ecuación de Cattaneo*, pues ésta no sólo es ley relativamente más general que la de Fourier (ya que abarca el ámbito de los flujos caloríficos no previamente estabilizados), sino que además es compatible con el principio relativista de que no puede haber transmisiones de energía a través del espacio a velocidades superlumínicas.

Desde el punto de vista conceptual, la ecuación de Cattaneo se caracteriza en que conlleva también el concepto de tiempo de relajación de flujo calorífico (τ), además de los conceptos ya conllevados en la ley de Fourier.

En el marco de las susodichas inducciones introducidas en esta sección, la ecuación de Cattaneo puede considerarse un ejemplo de ley más general que la ley de Fourier en el sentido de que ésta se deduce de la ecuación de Cattaneo considerando matemáticamente un caso particular, el de que el tiempo de relajación τ es prácticamente nulo; esto es, la ecuación de Fourier se deduce de la ecuación de Cattaneo substituyendo en la misma τ por 0. Sin embargo, para un subdominio de casos inherentemente asociados a la ecuación de Cattaneo de ésta se infieren (como soluciones de la ecuación de Cattaneo) distribuciones espaciales de temperatura absoluta (en la zona donde se produce flujo calorífico irreversible regido por la propia Ecuación de Cattaneo) tales que abarcan valores negativos de temperatura absoluta; ahora bien, éste resultado asociado a la ecuación de Cattaneo contraviene uno de los principios subyacentes de la termodinámica, que es que las temperaturas absolutas sólo pueden tener valores positivos.

Así, la ecuación de Cattaneo, un ecuación compatible con la física relativista introducida inductivamente para abarcar también flujos caloríficos que tardan un tiempo en estabilizarse (y que por tanto contiene la ley de Fourier en calidad de caso particular), es una ley que en ciertas circunstancias contraviene uno de los principios subyacentes de la termodinámica.

Para superar el problema teórico que plantea la ecuación de Cattaneo se optó entonces por introducir, otra vez empleando el método de inducción ya señalado, una ley más general que la ecuación de Cattaneo de la que a su vez se deduce la ecuación de Cattaneo en los casos en que ésta sí es teóricamente aceptable.

1.4.2.1.2. El establecimiento de síntesis con la expuesta metodología de inferencia

Volviendo a un punto de vista general, resulta que mediante el método de inferencia inductiva expuesto, es posible hallar una ley desde la que finalmente pueda deducirse dos o más leyes menos generales ya dadas previamente. Por ejemplo, tanto la distribución que acaba habiendo de temperaturas a lo largo una barra metálica (con sendas temperaturas de sus extremos fijadas en el tiempo) como el fenómeno de las oscilaciones químicas en estados fuera del equilibrio, pueden deducirse de un mismo teorema¹⁹² (considerando los respectivos contextos) que es el siguiente:

Si las condiciones de contorno que se usen para el sistema considerado son independientes del tiempo, se cumple

$$d_x \wp \leq 0$$

donde $d_x \wp$ es la variación temporal diferencial de la producción de entropía ligada a cambio de las fuerzas (en el sentido termodinámico del término “fuerza” en el contexto de Onsager-Prigogine).

¹⁹²Ver *Introducción a la termodinámica de los procesos irreversibles*, de I. Prigogine (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

Ahora bien, en última instancia, la validez del anterior teorema se ha de argumentar, como ocurre con cualquier otro que se obtenga con el método expuesto de inferencia inductiva, a pesar de que con dicho teorema pueda deducirse una buena variedad de fenómenos que se cumplen cuando las condiciones de contorno que se usen sean independientes del tiempo.

Al resultado obtenido aplicando el método expuesto de inferencia inductiva, cuando lo que figura como deducción lógica es un conjunto de dos o más proposiciones, se le denominará aquí síntesis, puesto que a partir de varias leyes de dominio relativamente restringido se obtiene con el método otra de la que pueden derivarse las primeras (por lo que puede considerarse que sintetiza las primeras).

Otro ejemplo de síntesis (en el sentido expuesto) en termodinámica es el de la formación de la *Ecuación fundamental de Gibbs*. Esta ecuación se obtiene como síntesis de la restricción de la *1ª Ley de la Termodinámica* al ámbito de los sistemas en equilibrio describibles con pares (p,V) , por una parte, con la fórmula clausiana del incremento diferencial de entropía en procesos cuasiestáticos, por otra. La *Ecuación fundamental de Gibbs* supone realmente una manera matemática elegante de compactar parte del contenido de la Termodinámica; no obstante, se ha de advertir, a pesar de la impresión que pueda dejar cierta bibliografía al uso, que dicha ecuación no abarca todo el contenido de la restricción a fluidos homogéneos de la conjunción de la *1ª Ley de la Termodinámica* con la *2ª Ley de la Termodinámica*.

En el contexto de la termodinámica de Gibbs y afines, el núcleo axiomático está formado por la *Ecuación fundamental de Gibbs* y un principio extremal presentado con dos enunciados alternativos supuestamente equivalentes¹⁹³ (a escoger a conveniencia). De este núcleo se supone que se obtiene la restricción al ámbito de los fluidos homogéneos del contenido de la conjunción de la *Primera Ley de la Termodinámica* con la *2ª Ley de la Termodinámica*. Así, en principio puede considerarse que dicho núcleo de la termodinámica gibbsiana es resultado de la extensión de una síntesis previa que acaba siendo abarcada por la *1ª Ley* con la *2ª* en el ámbito de los fluidos.

Como toda síntesis del tipo expuesto, la acabada de exponer (que se supone abarca la *Primera Ley* y la *Segunda de la termodinámica* restringida al campo de los fluidos) requiere, en virtud de lo explicado para el tipo de inferencia inductiva expuesta, de una corroboración *a posteriori* de algún tipo. Pero en este caso la necesidad de corroboración se ve aún más potenciada por el hecho de que, como ya constataron Falk y Jung¹⁹⁴, no son lógicamente equivalentes las dos alternativas de principio a añadir a la ecuación fundamental de Gibbs. Dado que estas alternativas no son lógicamente equivalentes, puede ocurrir que una sea más “conveniente” que la otra en el establecimiento de la síntesis (pero también puede ocurrir que no sea así). Así, si realmente en el razonamiento inductivo no se ha considerado lo necesario para poder distinguir las dos alternativas será porque no es lo suficientemente fino desde un punto de vista lógico-conceptual y, por tanto, menos sólido de lo que cabría pensar en un principio.

Es de advertir aquí que el significado de la palabra “síntesis” no corresponde finalmente con el que aplicaba Hegel en lo que respecta a su método dialéctico, basado en la conformación de una idea relativamente profunda como resultado de la contraposición de una antítesis con una tesis dada, aunque sí que pueda considerarse afín al mismo en el

¹⁹³La suposición muy extendida de que son equivalentes las dos alternativas de enunciación del principio extremal de Gibbs es algo que presumiblemente está implícito en el propio proceso de la inferencia inductiva que conduce a dicho núcleo axiomático.

¹⁹⁴Falk G. y Jung H., *Axiomatik der Thermodynamik*, Handbuch der Physik, III/2 (editado por S. Flügge), 1959.

sentido de obtener una idea más general y, por tanto, más susceptible de considerarse más profunda que lo de partida.

Para finalizar, se expone a continuación un ejemplo de síntesis en lo que respecta a conjuntar en una sola ley diferentes leyes de ámbitos relativamente restringidos sobre el transporte de calor en sólidos rígidos en reposo. Los respectivos ámbitos de validez de estas leyes abarcan un espectro de escalas espaciales comprendido entre los sistemas de tamaño macroscópico estándar y los nanosistemas. Este ejemplo está extraído directamente del apartado 5.1.4. de la edición de 2008 de *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics. Foundations, Applications, Frontiers* (obra de Lebon, Jou y Casas-Vázquez, que aparece en la bibliografía de esta memoria). En dicha obra está presente la afirmación de que todos los tipos diferentes de transporte calorífico pueden describirse empleando una sola ley. O sea, existe una ley relativamente general L_G de la que se puede inferir, aplicando la concepción de límite matemático, una serie de leyes relativas al transporte calorífico cuyos respectivos dominios son diferentes. De L_G puede deducirse una ley L_{FG} relativa al transporte calorífico en sistemas sólidos unidimensionales rectilíneos (esto es, sistemas sólidos enmarcados en una sola recta), y aplicando la concepción de límite matemático se deduce de L_{FG} dos leyes para sistemas sólidos rectilíneos: una es para sistemas sólidos rectilíneos a escala espacial de nanosistemas, y la otra es para sistemas sólidos rectilíneos a escala espacial macroscópica estándar.

La ley L_{FG} es matemáticamente homóloga a la ley de Fourier, pero, a diferencia de esta última, L_{FG} es válida en un espectro de tamaños muchos más amplio que el correspondiente al dominio de propia la ley de Fourier; además, desde el punto de vista conceptual, la ley L_{FG} tiene la especificidad de referirse a los sólidos rectilíneos como gases de fonones¹⁹⁵ cuyos movimientos están enmarcados a una recta (movimientos unidimensionales). Cada fonón está considerado como un microconstituyente al que se le aplica el concepto microscópico de recorrido libre medio¹⁹⁶ (l). Aparte de los conceptos de fonón y recorrido libre medio, son termodinámicos los demás conceptos implicados en la ley L_{FG} . La ley L_{FG} contiene el parámetro $\lambda(T(P), l/L)$ de conductividad térmica (L : longitud del sistema). En L_{FG} la conductividad térmica está en función de l , de L (longitud del sistema) y de la temperatura absoluta $T(P)$ en el punto del sólido para el cual se considere la conductividad térmica. Para el parámetro $\lambda(T(P), l/L)$ hay una fórmula F. Según F,

$$a) \lim_{l/L \rightarrow 0} \lambda_{l/L} = \lambda(T)$$

$$b) \lim_{l/L \rightarrow \infty} \lambda_{l/L} = \lambda(T) \cdot (L/l).$$

■El límite implicado en el 1^{er} miembro de la igualdad a) corresponde al caso en que l es muy inferior a L ; en este caso cada fonón ‘tropieza’ con otros fonones un número no acotado de veces en un traslado del mismo de un extremo a otro del sistema; así, en este caso el transporte de calor es principalmente de carácter difusivo (en toda la extensión del sistema las partículas ‘tropiezan’ constantemente unas con otras). Dado el 2^o miembro de la igualdad a), resulta que $\lambda(T, l/L)$ pasa a ser un parámetro que prácticamente sólo depende de la temperatura absoluta.

¹⁹⁵El fonón es un cuanto de energía de una onda elástica. Resulta que a un cuanto de energía elástica se le puede asociar una cantidad de movimiento. Dado esto, un fonón puede considerarse como partícula no material constituyente de un sólido rígido cuando éste es modelizado como ‘gas’ de fonones, al ser vislumbrado por su conjunto de vibraciones (esto es, de ondas viajeras), trasladándose en todas las direcciones espaciales en las que está dispuesto el sólido a considerar.

¹⁹⁶El camino libre medio (l) es la distancia media recorrida por una partícula entre dos colisiones. Esta partícula puede ser la partícula de un gas, o cualquier otro tipo de partícula para la que tenga sentido hablar de colisiones, como ocurre con el fonón.

Si en la fórmula de L_{FG} se substituye el término $\lambda(T, l/L)$ por el término $\lambda(T)$, se obtiene entonces la expresión matemática de la clásica ley de Fourier.

El límite implicado en el 1^{er} miembro de la igualdad $b)$ corresponde al caso en que el recorrido libre medio es sensiblemente mayor que la longitud L del sistema; en este caso el transporte de calor es principalmente de carácter balístico (régimen de carácter contrario al difusivo, pues en este caso las partículas constituyentes apenas tropiezan unas con otras, por lo que se mueven de forma prácticamente independiente unas de otras).

Si se substituye el 2^o miembro de la igualdad $b)$ en la fórmula de la ley L_{FG} , se obtiene una ley que no es la ley de Fourier clásica, pero resulta ser válida para nanosistemas sólidos rectilíneos.

Entre los dos casos indicados hay un amplio abanico de posibilidades abarcadas por la ley L_{FG} enunciada para sólidos rígidos unidimensionales.

1.4.2.2. La problemática general de la extensión de una termodinámica al contexto relativista.

En la parte 3 de este ensayo queda manifiesto que no todas las ideas subyacentes de las termodinámicas históricamente fundamentales son válidas en el contexto relativista. Estas ideas termodinámicas inaplicables en el contexto relativista han sido teóricamente claves en la construcción de la Termodinámica no relativista. Por tanto, en vez de intentar extender la Termodinámica no relativista a la relativista, una opción en principio lícita sería construir una termodinámica relativista partiendo lisa y llanamente de la fenomenología de los procesos macroscópicos relativistas, sobre todo teniendo en cuenta la gran dificultad teórica que supone fundamentar una ciencia macroscópica relativista en la física fundamental relativista. Sin embargo, como se detalla a continuación, las dificultades tecnocientíficas para el estudio fenomenológico de los procesos macroscópicos relativistas son mucho más formidables que las que plantean los procesos macroscópicos no relativistas.

A pesar de que todavía no es posible reproducir ningún tipo de experimento en el que un observador epistémico dado comunique *de facto* sus observaciones moviéndose respecto de nosotros a una velocidad próxima a la de la luz o inmerso en un campo gravitatorio relativamente muy intenso, es cierto que con la tecnología desarrollada desde en torno a 1880 se pueden desarrollar experimentos a través de los cuales obtener un conjunto relativamente exuberante de conclusiones absolutas, en lo que respecta a física fundamental, sobre lo que podrían comunicarse diferentes observadores epistémicos relativistas (o sea, observadores que observan incumplimiento de las leyes de Newton para velocidades suficientemente altas respecto a ellos, o métrica espacio-tiempo no euclidiana).

Experimento relativista paradigmático es el de Michelson-Morley. El famoso experimento de Michelson-Morley¹⁹⁷ (1887) muestra, aunque indirectamente, lo que en relación al valor de la velocidad de la luz perciben objetivamente observadores epistémicos que entre sí van a una velocidad relativa no nula. De todas maneras, se ha de decir que el experimento de Michelson-Morley no fue diseñado para determinar las diferencias de percepción (de la velocidad de la luz) de dos observadores cualesquiera a velocidad relativa no nula entre sí, sino para determinar la percepción objetiva de la velocidad de la luz de un observador epistémico que se mueve a cierta velocidad uniforme v respecto a uno para el que son válidas las leyes de Maxwell. Fue *a posteriori*, con objeto de explicarlo, que se introdujo una hipótesis satisfactoria (aunque alejada del sentido común newtoniano) precisamente referente a lo que perciben sobre la velocidad de la luz

¹⁹⁷En *Física Básica* (obra dirigida por Antonio Fernández Rañada), hay una concisa exposición del histórico experimento de Michelson-Morley. Ver detalles bibliográficos en bibliografía.

todos los observadores epistémicos que se mueven entre sí. En general, los experimentos realizados en perspectiva relativista no dan idea directa de lo que pueden transmitirse entre sí observadores epistémicos que se mueven entre sí, pero sí indirecta, pues son explicables en base a hipótesis plausibles sobre lo que se comunicarían entre sí observadores epistémicos relativistas si *de facto* se comunicaren.

Ahora bien, respecto a fenómenos termodinámicos, en general es substancialmente más complejo desarrollar experimentos para averiguar lo que podrían transmitirse realmente observadores epistémicos relativistas, puesto que un fenómeno termodinámico es un fenómeno macroscópico, y un fenómeno macroscópico es de por sí un fenómeno que *de facto* no puede ser completamente predicho desde la física fundamental a causa precisamente del número de ecuaciones de Física fundamental necesariamente a considerar. Resulta entonces que, a pesar de los substanciales avances tecnocientíficos realizados desde la introducción de la teoría de la relatividad, la tecnología científica todavía no está suficientemente evolucionada como para llegar a reproducir experimentos que puedan servir (directa, o indirectamente) para informar sobre lo que realmente se transmitirían observadores epistémicos relativistas acerca de fenómenos termodinámicos.

En el plano de la física fundamental ha sido posible realizar avances en teoría de la relatividad (teoría que partió del estudio de las leyes de Maxwell, unas leyes propias de la Física fundamental); no obstante, las leyes de la Termodinámica no son propias de la física fundamental, aunque teóricamente se suponga que de alguna manera son deducibles de la física fundamental, y es que las leyes de la Termodinámica tienen características emergentes (en relación a la física fundamental) que todavía no han podido ser establecidas de manera exhaustiva partiendo exclusivamente de la física fundamental. Dado que todavía no está realmente resuelto el problema de determinar la teoría macroscópica clásica a partir de la física fundamental microscópica, todavía menos resuelto estará en principio el problema de determinar una termodinámica relativista a partir de una mecánica relativista.

Se ha de descartar que la mecánica estadística relativista sirva por sí sola de fundamento teórico para establecer una termodinámica relativista. Si se analiza el fundamento teórico de la rama de la Física denominada mecánica estadística clásica, se llega a la conclusión de que parte de los postulados fundamentales propios de la mecánica estadística clásica (y no de la mecánica fundamental) se basan precisamente en lo observado macroscópicamente en el contexto no relativista. De manera similar, una mecánica estadística relativista desarrollada requiere parcialmente fundamentarse en una termodinámica relativista, que es precisamente lo que se pretende determinar.

En definitiva, la inaccesibilidad y complejidad inherentes a los experimentos relativistas termodinámicos implica que sea mucho más necesario, en comparación a lo que ocurre en el contexto newtoniano clásico, que las conclusiones relativas a la termodinámica relativista sean establecidas teóricamente partiendo de la física fundamental, pero resulta que la construcción de una termodinámica relativista a partir de la física fundamental relativista es tarea que entraña todavía más dificultades en principio que las que a día de hoy todavía hay para fundamentar la termodinámica clásica a partir de la física fundamental.

Además, resulta que los propios conceptos de la Mecánica relativista todavía han de ser sometidos a análisis clarificatorios si se pretende constituir una termodinámica relativista. No en vano, toda termodinámica relativista, como ocurre con toda termodinámica no relativista, se asienta en una mecánica. Por ejemplo, un concepto fundamental para un proyecto de construcción de una termodinámica relativista es el de energía mecánica relativista, pues si queremos determinar qué es el calor en el contexto relativista es necesario recurrir al concepto de energía termodinámica más de lo que se recurre por lo

mismo en termodinámica no relativista, a falta de experiencias directas que sustenten la construcción de magnitudes termodinámicas. Pero precisamente esta mayor necesidad de recurrir a la energía mecánica conlleva la necesidad de profundizar más en el concepto de la misma, con tal de poder construir una termodinámica relativista con contenido empírico en lo fundamental.

El hecho de que toda termodinámica se asiente a fin de cuentas en las concepciones de espacio y tiempo implica que no pueda obviarse el papel de la Teoría de la relatividad general. En especial, la relatividad general afecta a todo concepto termodinámico que se define implicando conceptos geométricos, cosa que ocurre con las magnitudes intensivas, como las densidades entrópicas, másicas, la presión, etc.

Dadas estas problemáticas teóricas, resulta natural esperar, como así ocurre efectivamente, que actualmente sólo en casos de sistemas termodinámicos relativistas modelizables con un conjunto relativamente pequeño de ecuaciones y postulados es posible llegar a resultados relativamente fiables en termodinámica relativista, (véase, por ejemplo, el caso de la termodinámica de los agujeros negros).

En estas problemáticas teóricas está la clave de por qué sigue todavía abierto el debate al respecto de la termodinámica relativista desde los tiempos de Planck y Einstein.

No obstante, es posible llegar a ciertas conclusiones generales para una teoría macroscópica relativista partiendo de la Mecánica relativista y ciertos conceptos metateóricos. Por ejemplo, una conclusión general que sí se puede establecer con cierta seguridad es que en el contexto relativista también habrá procesos no mecánico-macroscópicos y procesos mecánico-macroscópicos directamente asumibles en la perspectiva mecánico-relativista. En efecto, en el contexto relativista es perfectamente natural pensar que habrá procesos con un alto grado de incoherencia microscópica (desde el punto de vista relativista) y procesos con bajo grado de incoherencia microscópica (desde el punto de vista relativista), de manera que los primeros pueden ser calificados de no mecánico-macroscópicos y los segundos de mecánico-macroscópicos. Ahora bien, también se ha de considerar que en principio no se puede pensar sin más que los procesos no mecánico-macroscópicos son una extensión relativista de nuestro concepto clásico de calor Q . Para empezar, en el contexto no relativista se llegó al concepto clásico de Q a través de ciertas interacciones con el entorno que dieron lugar a experiencias fenoménicas que no tuvieron lugar en contexto relativista, por lo que de entrada no se puede asegurar en absoluto que en el contexto relativista vayan a tener lugar experiencias similares a las que dieron lugar al concepto clásico de Q . Para poder comprobar si habría experiencias de fenómenos no macroscópico-relativistas en el contexto relativista que sean base para construir magnitudes específicamente macroscópicas (magnitudes termodinámicas) habría que estudiar cómo la incoherencia microscópica-relativista puede dar lugar a ‘fenómenos emergentes’ que a su vez sean base para construir una magnitud termodinámica relativista.

Por otra parte, a pesar de las dificultades teóricas, cabe esperar en principio que de alguna manera puede cuantificarse ciertos procesos no mecánico-macroscópicos, o bien de trabajo, conociendo con cierto detalle las circunstancias concretas en las que se desarrolla.

En lo que respecta a la temperatura absoluta relativista, si se considera la concepción original de temperatura absoluta (la de Kelvin y Clausius), habría que considerar la temperatura absoluta relativista como magnitud asentada en un Principio 0 relativista¹⁹⁸ y

¹⁹⁸Como ocurre en relación al Principio 0 no relativista, para un Principio 0 relativista se ha de precisar en qué circunstancias se desarrollan las operaciones con las que se comprueba que un conjunto de cuerpos están en equilibrio térmico entre sí. Por ejemplo, si después de poner en contacto térmico un cuerpo A con un cuerpo B, y conseguido con ello un equilibrio térmico entre A y B, el cuerpo B dejaría de estar en equilibrio térmico con A si es acelerado hasta alcanzar velocidad próxima a la de la luz. En efecto, en tal caso el

sujeta a la condición de que sus valores no dependan de ningún tipo de sistema en particular; dado que el establecimiento de un Principio 0 en el contexto clásico no requiere recurrir en última instancia a concepciones mecánicas clásicas, cabe esperar mantener lícitamente un Principio 0 en el contexto relativista. También cabe esperar, al igual que en el contexto no relativista, un sistema ideal relativista tal que sea caracterizable con un conjunto de parámetros que resulte estar incluido en cualquier conjunto físicamente posible de parámetros de estado específico del material o sustancia que sea. Así, de manera paralela al establecimiento del gas ideal no relativista en principio puede establecerse en termodinámica relativista el gas ideal relativista.

Otra conclusión general que puede establecerse al respecto es que puede aplicarse en el contexto relativista la idea de que equivalencia entre procesos, como la que hay entre procesos caloríficos y de trabajo en el contexto clausiano, introduciendo relaciones de equivalencia relativistas entre procesos macroscópicos relativistas del tipo que sea, a pesar de que no esté tan claro qué leyes macroscópicas relativistas subyacentes a las mismas podrían lícitamente establecerse para sustentarlas empíricamente.

1.4.3. Sobre el punto de vista microscópico en la Termodinámica

Se ha de advertir de entrada que hasta la fecha no ha habido de hecho una genuina construcción de una termodinámica a partir de la Física fundamental.

Una de las claves de este ensayo al respecto de la comparación microscópica entre termodinámicas es la conclusión de que ello no puede lícitamente realizarse sin tener presente la concepción de ‘fenómeno emergente’. Esta conclusión puede introducirse explicando cómo interpretar microscópicamente las concepciones fundamentales de la Termodinámica desde un punto de vista relativamente observacional: el calor Q y el trabajo W .

Desde el punto de vista microscópico, tanto una transferencia calorífica como una transferencia de trabajo son a fin de cuentas transferencias de energía mecánica o electromagnética que incide sobre un sistema de microconstituyentes; esto ya lo había vislumbrado Clausius, y también está en consonancia con la visión energetista por la que las transferencias caloríficas y las de trabajo son dos formas de algo más esencial (que se denomina energía). En contrapartida, resulta que en el contexto de los conceptos observacionales, con los que un sujeto epistémico aborda de hecho los fenómenos macroscópicos, una transferencia calorífica es substancialmente diferente a una transferencia de trabajo. En efecto, ambos tipos de procesos se manifiestan diferentes en una misma escala macroscópica en la que el sujeto epistémico lo único que puede hacer en relación a los microconstituyentes es postularlos para explicar los fenómenos macroscópicos que observa. Ahora bien, desde el punto de vista microscópico puede observarse una diferencia sustancial entre una transferencia calorífica y una transferencia de trabajo: en la transferencia calorífica hay una incoherencia en el comportamiento de los microconstituyentes que impide una predicción microscópica precisa, mientras que en la transferencia de trabajo no ocurre ello (hay coherencia). Clausius tuvo una intuición en este sentido a la hora de hablar de calor en perspectiva microscópica, pues Clausius hacía referencia a la ‘disgregación’ molecular para referirse al aspecto microscópico de los procesos caloríficos.

Así, cabe pensar que la causa de que un sujeto epistémico perciba una transferencia de calor como algo diferente a una transferencia de trabajo es precisamente la incoherencia de los microconstituyentes en la transferencia calorífica. Sin embargo, aunque sea la causa plausible por la que observacionalmente sean tan diferentes el calor y el trabajo, falta explicar exhaustivamente por qué son vislumbrados tan diferentes calor y trabajo, pues de

cuerpo B dejará de estar en equilibrio térmico con respecto a A , ya que al acelerarse radiará electromagnéticamente, y con ello cambiará su temperatura.

hecho la incoherencia no es algo ostensible en el contexto de las observaciones macroscópicas. De entrada, para dar explicación de ello se ha de resaltar que el sujeto epistémico construye sus conceptos obaervacionales en el curso de sus interacciones con su entorno, de manera que no puede observar directamente la incoherencia de los microconstituyentes pero sí fenómenos concomitantes con el acaecimiento de incoherencia de microconstituyentes. Esto fenómenos concomitantes vienen a ser ‘fenómenos emergentes’, que a su vez dan lugar a conceptos ‘emergentes’.

1.4.3.1. Sobre las concepciones de macroscópico y microscópico

Al efectuar una comparación en perspectiva microscópica, de termodinámicas, es necesario adentrarse en lo que es un sistema macroscópico, pues los sistemas termodinámicos no son a fin de cuentas sistemas que la física fundamental trate como propios. **Por ello se ha realizado un análisis epistemológico sobre lo que es un sistema macroscópico.** Tener una clarificación operativa de esta concepción es también necesario para emprender el análisis de la extensión de las concepciones termodinámicas al dominio completo de los fenómenos macroscópicos. Pero la precisión en la determinación de los conceptos de microscópico y macroscópico ha de ser suficiente para poder explicar incluso en qué consiste el límite entre lo microscópico y lo macroscópico.

Dadas las definiciones establecidas en el desarrollo de este proyecto para las concepciones de sistema macroscópico y sistema microscópico, se destaca que un mismo conjunto de determinados microconstituyentes puede constituir, según el caso, o bien un sistema macroscópico o bien uno microscópico. Por ejemplo, aplicando dichas definiciones para los denominados nanosistemas, cuando se está en el denominado régimen balístico un nanosistema consiste en sistema microscópico a pesar de que haya cierto grado de incoherencia en el comportamiento individual de cada uno de sus microconstituyentes: en este caso, dado el número de microconstituyentes, la incoherencia dada de los microconstituyentes no es lo suficientemente grande como para que no sea posible una predictibilidad *de facto* del comportamiento del sistema; sin embargo, el mismo nanosistema (es decir, el mismo conjunto de microconstituyentes) es macroscópico en régimen difusivo a causa de que el grado de incoherencia de sus microconstituyentes queda entonces incrementado hasta tal punto que es imposible *de facto* establecer una predicción microscópica.

Concepto de sistema macroscópico

Dado un sujeto epistémico O , puede ocurrir que sea imposible para el mismo, *de facto* pero no *de iure*, abordar con éxito la predicción de la evolución de un sistema dado de partículas desde el punto de vista de la Física fundamental como consecuencia de la incoherencia que se manifieste en el conjunto de constituyentes del sistema.

Para detallar esto es necesario entrar en detalles sobre el concepto de incoherencia.

La incoherencia entre los constituyentes consiste básicamente en el grado de diferencia entre los respectivos valores de los parámetros mecánicos de los constituyentes; por ejemplo, en un gas sus moléculas se mueven en diferentes direcciones, pudiendo cualquier molécula moverse en cualquier dirección con cualquier velocidad: un gas es un caso de sistema con máxima incoherencia para un número dado N de constituyentes.

La incoherencia queda determinada de entrada por las condiciones iniciales microscópicas del sistema. La incoherencia aumenta con el aumento del número de constituyentes incoherentes entre sí respecto de las condiciones iniciales, pero un sistema de “muchas” partículas puede llegar a ser más coherente que otro de “pocas” partículas; por ejemplo, es posible que un sistema esté constituido por un mol de partículas y, no obstante, no ser macroscópico (o sea, microscópico), pues puede ocurrir, al menos teóricamente, que un sistema esté formado por un mol de partículas todas moviéndose en una misma dirección a una misma velocidad (una circunstancia respecto a la cual un

observador epistémico podría predecir perfectamente el movimiento de cada una de las partículas). Además, para un valor fijado N de número de partículas, el valor máximo posible de la incoherencia aumenta con el aumento del número M de posibles estados asignables por cada partícula.

Resumiendo lo anterior, la incoherencia de un conjunto de constituyentes está en consonancia con la siguiente afirmación:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Incoherencia (conjunto)} \\ \text{microconstituyentes} \end{array} \right) = f \left(\left(\begin{array}{c} \text{incoherencia} \\ \text{inicial} \end{array} \right), \left(\begin{array}{c} \text{variabilidad} \\ \text{microconstituyentes} \end{array} \right), \left(\begin{array}{c} n^\circ \\ \text{microconstituyentes} \end{array} \right) \right)$$

La variabilidad de un constituyente es máxima cuando la dinámica del mismo es caótica, y también está muy acentuada cuando está sujeto a una frecuencia relativamente grande de choques con otros constituyentes; por ejemplo, una molécula de un gas mostrará variabilidad acentuada por chocar con otras moléculas¹⁹⁹ o con las paredes del recipiente, de manera que la dirección de su movimiento vaya variando sucesivamente choque tras choque.

Históricamente, se ha asumido normalmente que la presencia de variabilidad de los constituyentes incrementa la incoherencia del conjunto de los mismos. Por ejemplo, implícitamente Boltzmann dio por claro que la presencia de choques entre las partículas de un gas conlleva un “refuerzo”, si no un aumento, de la incoherencia en el conjunto de las partículas del gas. En realidad, desde un punto de vista riguroso no ha de ser necesariamente así para todo período de tiempo. De hecho, considerando el Teorema de Recurrencia de Poincaré (teorema del contexto de la mecánica clásica), para períodos de tiempo suficientemente dilatados no es así.

Tanto la incoherencia como la variabilidad son objetivos, es decir, no dependen del sujeto epistémico una vez fijados los conceptos con los que se subsume microscópicamente el sistema. Ahora bien, si dos sujetos epistémicos O₁ y O₂ cualesquiera subsumen el sistema con diferentes juegos de conceptos microscópicos, puede que la incoherencia y variabilidad que estime uno sea diferente que la que estime el otro a pesar de observacionalmente el sistema sea el mismo para los dos.

Dado lo anterior, en este ensayo se ha aplicado que un sistema macroscópico lo es, en relación a un observador epistémico O, por ser un sistema cuyo grado de incoherencia es suficiente por sí solo para impedir, en relación al mismo observador epistémico O, que el sistema evolucione de manera predecible.

En relación a esta definición de sistema macroscópico, es importante destacar que aunque la propia caoticidad de un sistema dificulte todavía más su predicibilidad, para que haya suficiente incoherencia para poder hablar de un sistema macroscópico en un contexto de caoticidad es necesario que exista de entrada una incoherencia inicial no nula y un número suficiente de microconstituyentes.

En general, el grado de variabilidad de los constituyentes depende del conjunto de interacciones entre los constituyentes. Las interacciones entre los constituyentes pueden aumentar la variabilidad de los constituyentes respecto a la situación en la que no existan éstas, pero también pueden disminuirla.

Frente al problema de predictibilidad que plantean los sistemas macroscópicos, en los últimos 50 años se han ido utilizando los ordenadores. No hace falta decir que los ordenadores superan sobradamente a los humanos en potencia de cálculo. La amplitud de esta propiedad de los mismos ha ido creciendo “exponencialmente”, y ya era claramente

¹⁹⁹Que las moléculas de un gas también chocan entre sí es algo que fue postulado por primera vez por Clausius, para explicar por qué los gases se expanden más lentamente de lo que cabe esperar si se considera sólo la velocidad propia de las moléculas.

notoria en la época en que se llegó a la Luna (1969). Sigue siendo imposible determinar experimentalmente las condiciones iniciales de todos los constituyentes de un sistema macroscópico; no obstante, gracias a la extraordinaria potencia de cálculo de los ordenadores es posible inferir por inducción, en un marco virtual asociado a un amplio abanico de posibles condiciones iniciales, reglas válidas de cómo evolucionan los valores de ciertos parámetros globales del conjunto de constituyentes de un sistema macroscópico. Para ello, se realizan ensayos virtuales (simulaciones) en relación a determinados conjuntos de posibles condiciones iniciales, generados aplicando reglas “microscópicas” basadas en las ecuaciones de la dinámica subyacente (o microscópica) del conjunto de microconstituyentes del sistema. Dichos parámetros globales pueden ser estadísticos o puramente microscópicos, y sus valores no pueden ser calculados sino por ordenadores. Un ejemplo interesante de aplicación de la metodología de la simulación informática es el de la determinación de valores de parámetros globales estadísticos para los que *de facto* no hay un correlato de aparatos de medida macroscópicos. Esto ocurre en el caso de la determinación de diferentes tipos de parámetros globales que puedan corresponder a diferentes tipos de temperatura absoluta de no equilibrio $T \rightarrow \text{equilibrio}$ ²⁰⁰, a pesar de que, de entrada, no hayan sido construidos previamente aparatos de medida para los mismos, pues de entrada es posible *a priori*, para todo parámetro global posible, que pueda existir un aparato de medida con el que determinar los valores del mismo. Para este asunto relacionado con la temperatura absoluta de no equilibrio están las simulaciones ideadas por Evans²⁰¹ y colaboradores entre 1989 y 1999.

Como ya se ha sugerido, un caso de interacciones que pueden aumentar la variabilidad de los microconstituyentes es el de los choques entre ellos cuando se mueven en todas las direcciones posibles. La idea de choque puede ser aplicada incluso a sistemas formados por un tipo de constituyente no material: el fonón²⁰². En concreto, en lo que respecta a propagación de sonido y calor, un sólido cristalino (ya sea con impurezas o no) puede ser vislumbrado virtualmente como recipiente cerrado que contiene una red tridimensional amorfa de partículas de posición fija (denominadas “impurezas”), por cuyos huecos

²⁰⁰Aquí se habla de temperatura de no equilibrio como parámetro global microscópico que en situación de equilibrio corresponde a un parámetro global microscópico al que le corresponde con certeza una magnitud de temperatura termodinámica de $T_{\text{equilibrio}}$.

²⁰¹Al respecto ver, por ejemplo, el artículo, de Evans, *On the entropy of nonequilibrium states*, aparecido en J. Stat. Phys. **57** 745-758. El planteamiento de las simulaciones de Evans es introducido en el artículo, de Casas y Jou, *Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals*, publicado en Reports on progress in physics, 2003.

²⁰²La energía de una onda elástica en un sólido está cuantificada lo mismo que lo está la energía de una onda electromagnética inmersa en una cavidad. El cuanto de energía de una onda elástica recibe el nombre de fonón (es decir, una onda elástica puede concebirse como un conjunto discreto de fonones, cada uno correspondiendo a una onda de frecuencia determinada). Para detalles sobre los fonones, ver, por ejemplo, el capítulo 14 de *Rational Extended Thermodynamics*, de Ingo Müller y Tommaso Ruggeri (para detalles bibliográficos, ver bibliografía). Al igual que un fotón, un fonón queda caracterizado por un vector de onda \vec{k} y una pulsación $\omega = 2\pi\nu$ (ν : la frecuencia) - $\vec{k} = k\vec{u}$, siendo \vec{u} el vector unitario de la dirección y sentido de propagación del fonón, y $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ : longitud de onda)-. Análogamente a lo que ocurre con los fotones,

para la energía de un fonón se cumple $E_{\text{fon}} = h \cdot \nu$ (siendo h la constante de Planck). Dado que $\nu = 1/T$ y que $T = \lambda/c$ (con T período de la vibración asociada al fonón, c : velocidad de propagación del fonón), se cumple $E_{\text{fon}} = \hbar \cdot k \cdot c$ (con $\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

Análogamente a lo que ocurre con los fotones, para el vector de cantidad de movimiento se cumple $|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = k\hbar = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2} \cdot \hbar \Rightarrow p_i = k_i \cdot \hbar$ (con p_i componente i del vector de cantidad de movimiento del fonón y k_i componente del vector de onda del fonón).

circulan paquetes de vibraciones que en conjunto funciona como un gas, pero un gas de unas partículas no materiales denominadas fonones. El gas de fonones²⁰³ es una especie de gas de ondas o conjunto de paquetes de vibraciones trasladándose en todas las direcciones espaciales. Estas ondas se desplazan a una cierta velocidad c que suele ser identificada con la del sonido en el medio material que constituye el cristal.

Otro caso de partícula no material es el del fotón. Como es sabido, los fotones²⁰⁴ se desplazan a la velocidad de la luz en el medio considerado.

Los casos de sistemas de fonones o de fotones constituyen una extensión de la idea clásica de gas de partículas materiales; no obstante, también están los sistemas que no pueden ser vislumbrados como un gas formado por algún tipo de partícula o cuasipartícula. Por ejemplo, hay muchos sistemas macroscópicos formado por partículas que ocupan respectivamente un lugar fijo, tales que sus interacciones mutua son principalmente magnéticas: es el caso de sistemas de partículas con spin que constituyen una red de puntos fijos. Un caso típico de partículas con espin es el de los núcleos de una red que conforma una estructura típica de un cristal. En este caso las direcciones y sentidos de los vectores de espin pueden ser cualesquiera dentro de un espectro continuo; sin embargo, suele simplificarse el sistema modelizándolo como un conjunto de partículas en la que el espin sólo puede tener una dirección y dos sentidos (“arriba” y “abajo”).

²⁰³Un fonón puede descomponerse en dos, y dos fonones pueden fusionarse para formar uno solo, aparte de que entre los fonones puede haber interacciones similares a los choques por contacto entre partículas materiales, así como “choques” con las partículas materiales (denominadas con el término “impurezas”) de la red por donde se supone fluyen y rebotan los fonones. No cabe esperar que el número de fonones se conserve siempre, y lo natural es que resulte que las posibles interacciones entre los fonones incrementen la incoherencia de los sistemas de fonones. Los fonones no son partículas materiales, pero son conjuntos espacialmente conexos de vibraciones de partículas materiales. El hecho de que sean vibraciones de partículas materiales conlleva, dadas unas determinadas circunstancias físicas, que sea posible hablar de “choques” entre fonones o entre fonones con impurezas o con superficies delimitantes, que resulten en cambio de dirección del movimiento de éstos.

Los fonones están constituidos por vibraciones que corresponden a lo que se denomina comúnmente sonido cuando la longitud de onda es suficientemente larga, pero son susceptibles de ser localizados por una posición determinada. La única manera de que a un conjunto de vibraciones de partículas materiales esté delimitado en una determinada zona del espacio, en torno a un punto dado un instante t , es que constituya un paquete de ondas. Como es sabido, un paquete de ondas es resultado de la interferencia de un *cuasicontinuum* de ondas de frecuencias diferentes pero muy próximas. En el caso de un paquete de ondas, sólo una parte muy localizable tiene una amplitud “apreciable”; la posición de esta parte se identifica con la posición del fonón. Así, la velocidad de un fonón no es la velocidad de propagación de las vibraciones sino la velocidad de propagación de la zona del paquete de ondas con amplitud “apreciable”. Como es sabido, la

velocidad de dicha zona es igual a $\frac{\partial \omega}{\partial k}$. A temperaturas absolutas “bajas” el valor de k (de los fonones) es

“bajo”; en tal caso $\frac{\partial \omega}{\partial k} \approx \frac{\omega}{k}$, con lo que, en tal caso, la velocidad de los fonones es aproximadamente igual

a la de las vibraciones de partículas materiales del cristal (considerar $v_{propagación} = v \cdot \lambda$), es decir, igual a la velocidad del sonido.

²⁰⁴Los fotones, en lo que respecta a su aspecto ondulatorio, conforman por superposición las ondas electromagnéticas, pero entre ellos no hay posibilidad de “chocar”, así como tampoco cabe la posibilidad de que se fusionen o de que se descompongan. De todas maneras sí que es posible que sean absorbidos o emitidos por partículas materiales, y también dispersados (*scattering*) por reflexión o refracción. Así, no cabe esperar que el número de fotones se conserve siempre (al igual que en el caso de los fonones) aunque entre ellos no pueda haber interacciones como tales. Las absorciones de los fotones, por parte de las partículas materiales, no dan lugar, por lo general, a un aumento de la incoherencia de los sistemas de fotones, aunque si lo dan las emisiones y las dispersiones.

Dada la no conservación del número de fotones o de fonones se prefiere utilizar el término “cuasipartículas” para referirse a fotones o a fonones.

Puede ocurrir que entre las partículas de un sistema estén presentes más de un tipo a considerar de interacción. Por ejemplo, está el caso de “gases” de electrones. Al ser partículas con carga eléctrica, entre ellos habrá interacción a distancia (aunque “ligera”, por ser la carga de un electrón de un orden relativamente inferior), aparte de los posibles choques que puede haber entre ellos. Por otra parte, no hay que olvidar que los electrones son partículas subatómicas, por lo que su comportamiento estará regido en principio por las leyes de la mecánica cuántica; no obstante, cuando los electrones están presentes en número del orden de un mol su comportamiento puede abordarse, en una primera aproximación, con las leyes de la mecánica clásica.

Otro caso en el que figuran más de un tipo de interacción es el de la mezcla de distintos tipos de gases. Por ejemplo, sea el caso de la mezcla de gases N_2 y H_2 en condiciones estándar. Aquí están presentes las interacciones químicas entre las moléculas de nitrógeno y de hidrógeno, aparte de los choques moleculares. En dichas condiciones se produce la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, es decir se produce gas amoníaco. Para que se produzca esta reacción química es necesario:

- que se rompan los enlaces químicos asociados a las moléculas N_2 y H_2 .
- que se formen los enlaces químicos asociados a la molécula de amoníaco (NH_3)

■ La consideración del proceso $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ tiene importancia desde el punto de vista macroscópico, ya que el mismo implica pasar de una mezcla de gases a otro gas con el número de moléculas reducido a la mitad respecto a la mezcla inicial. Así, con la consecución de dicha reacción química se pasa a una situación de mayor coherencia, pues se reduce el número de moléculas que chocan entre sí en movimientos “aleatorios”.

Sobre el paso de lo microscópico a lo macroscópico, y viceversa.

Como ya se ha sugerido, un caso de sistema microscópico (no macroscópico) de “muchas” partículas es el de un haz de partículas moviéndose todas en una misma dirección y velocidad. No obstante, basta que se produzca un número relativamente “insignificante” de perturbaciones al movimiento de las partículas para que se pase a un régimen macroscópico. En efecto, las partículas que cambian de dirección en su movimiento pueden chocar con las otras y producirse entonces una transmisión de perturbaciones hasta “distorsionar” notablemente el haz, para pasar a un régimen macroscópico en el que las partículas se mueven chocando entre sí.

Las partículas del haz pueden ser materiales o no materiales. Así, puede hablarse de un haz de fotones o de fonones.

Un sistema de partículas con el mismo espín (espines igualmente alineados) es otro sistema microscópico de “muchas” partículas. Si se aplica un campo magnético externo a parte de las partículas del sistema, se producirá una perturbación en el conjunto que dará lugar a que los respectivos espines de las partículas se desalineen, pasándose entonces de un régimen microscópico a uno macroscópico.

Cuando no hay choques entre las partículas se dice que se presenta un régimen balístico; cuando sí hay choques se dice que se presenta un régimen difusivo. En el caso de un haz se está en un caso de régimen balístico, pero al perturbarlo se pasaría en principio a un régimen difusivo. En general, la velocidad de propagación de un sistema de partículas macroscópico será menor o igual que la de una partícula del sistema. Ambas velocidades serán iguales en régimen balístico, mientras que en régimen difusivo la de propagación será menor que la de las partículas constitutivas. Históricamente, en el siglo XIX se constató que la velocidad de propagación de un gas suele ser menor que la de una cualquiera de sus partículas. Esto lo concibió Clausius (ver páginas 29 y 30 de *Physics and Chance*, de Lawrence Sklar, edición de 1998) advirtiendo que entre las partículas de un gas suele haber choques que dan como resultado una ralentización de la propagación del conjunto.

Así, la velocidad de propagación en régimen balístico es superior a la propia de un régimen difusivo. Esto tiene consecuencias importantes en diversos ámbitos como son la electrónica, la conductividad eléctrica y la propagación de ondas térmicas en materiales. En el caso de la electrónica, por ejemplo, interesa que los portadores de carga eléctrica de los dispositivos semiconductores puedan transmitir señal de la manera lo más rápida posible. Para ello se ha aprovechado la particularidad de que la propagación en régimen balístico es superior a la del régimen difusivo.

Es importante señalar que el período de tiempo abarcado condiciona el que un sistema esté o no en régimen balístico. Aunque un sistema esté en régimen difusivo en lo que respecta a un período T de tiempo transcurrido, para períodos de tiempo inferiores al que de media transcurre entre dos choques consecutivos de una partícula (τ_R), puede ocurrir que no haya choques, es decir, puede que el sistema esté en régimen balístico. Esta posibilidad se va haciendo más probable con la disminución del número de partículas. Por ejemplo, se ha comprobado que disminuyendo suficientemente la longitud del canal de un transistor de campo *–field-effect transistor* (FET)– la velocidad de propagación del conjunto de los electrones que pasan por el canal aumenta significativamente al pasarse entonces a un régimen balístico²⁰⁵. Este fenómeno se produce precisamente para longitudes de canal de un orden de magnitud igual al del camino libre medio de las partículas del cúmulo de electrones que se propaga por el canal del FET. El camino libre medio l es la distancia media que recorre una partícula (o cuasipartícula) de entre dos choques consecutivos. $l = c \cdot \tau_R$, donde c es la velocidad de una partícula cuando no colisiona.

El gas ideal siempre es un sistema macroscópico y nunca es balístico como gas ideal; no obstante. En el caso de gas ideal en equilibrio, la manera con chocan entre sí las moléculas determina la distribución de velocidades de las moléculas, y en el no equilibrio también afecta a la velocidad de propagación del gas.

Se ha de advertir que la variabilidad de los constituyentes puede contrarrestar la incoherencia del conjunto, de manera que es posible pasar de un régimen macroscópico a uno microscópico aumentando la variabilidad de los constituyentes de manera que contrarreste la incoherencia del conjunto. Un ejemplo de esto está en el caso de los movimientos de grupos de langostas terrestres. Según estudios realizados en el departamento de zoología de la universidad de Oxford (ver, por ejemplo, *Física estadística: de la materia diluida a los grupos de langostas*²⁰⁶), las langostas terrestres cambian “aleatoriamente” su movimiento individual en un grado que aumenta con el aumento de la incoherencia del grupo, y viceversa, cuanto menor es la incoherencia del grupo menor es la variabilidad de los individuos, como respuesta. De esta manera, un grupo de langostas terrestres que se mueva de manera incoherente evoluciona necesariamente a un grupo que se mueve de manera coherente.

El proceso de producción de un rayo láser puede vislumbrarse también como un proceso de paso de régimen macroscópico a uno microscópico.

²⁰⁵ Este caso de transición, para un FET, de régimen difusivo a régimen balístico, es importante en el tema de la nanotecnología aplicada a la electrónica. La nanotecnología es la tecnología de los nanosistemas. Considerando la ecuación de Boltzmann (ver sección 1.4.3.6.3.2.6.), por la que la producción de “choques” entre partículas de un gas incrementa de entrada la incoherencia del conjunto de partículas, se introduce aquí la siguiente definición de nanosistema:

Un nanosistema es un sistema con incoherencia entre los constituyentes que es microscópico en régimen balístico pero macroscópico en régimen difusivo.

²⁰⁶ Se trata de un artículo de Carlos Escudero Liébana, aparecido en el número 3 de 2009 de *Revista Española de Física*.

Los fotones de un rayo láser están todos en fase entre sí, lo cual implica necesariamente que tengan todos casi la misma longitud de onda electromagnética (si tuvieran diferentes longitudes de onda, habría interferencias destructivas entre ellos).

Una de las claves de la emisión láser consiste en que el eje de la cavidad donde se producen los fotones está delimitado por dos espejos (planos en principio), de manera que uno de ellos tienen una pequeña permeabilidad a la luz que se propaga en la dirección axial de los espejos, lo cual permite que se irradie en la dirección axial parte de la luz perpendicularmente incidente sobre el espejo más permeable; otra clave está en la reproducción del fenómeno de la emisión estimulada²⁰⁷; otra clave está en conseguir, mediante emisiones fotónica suficientemente potentes, que la mayoría de los electrones de la sustancia material comprendida entre los espejos estén en estado metaestable (estado energético superior al fundamental que puede ser perturbado por un fotón incidente).

Las superficies reflectantes se encargan de que una parte de las direcciones de propagación de la luz (las alejadas de la dirección perpendicular a la axial de los espejos) sean direcciones en las que permanezca la luz el mayor tiempo posible dentro del espacio comprendido entre los espejos. A lo largo del tiempo, se van produciendo fotones que se mueven en todas las direcciones posibles en la cavidad delimitada por los espejos. Esto conlleva que en principio se produzca un gas de fotones en régimen macroscópico; sin embargo, todos los fotones que no se mueven en la dirección perpendicular a los dos espejos (dirección axial) surgen del espacio delimitado por los espejos, mientras que buena parte de los que se mueven en la dirección axial permanecen ‘rebotando’ en los espejos, a la vez que van estimulando la emisión, también en la dirección axial, de más y más fotones que en parte también van rebotando en los espejos. Esto es, los fotones que se mueven en la dirección axial de los espejos pueden ir estimulando sucesivas emisiones de fotones, en proceso de continua retroalimentación en la dirección axial, mientras que los que se mueven en dirección no axial, ya que salen de forma casi inmediata del sistema, apenas estimulan emisiones en direcciones no axiales a los espejos. Así se produce una emisión estimulada en una determinada dirección y sentido de fotones con una misma frecuencia.

Para terminar de exponer ejemplos de paso de lo macroscópico a lo microscópico, se considera ahora el caso de una disposición de átomos ocupando respectivamente un punto fijo diferente para cada uno, aunque variando “aleatoriamente” sendos espines. Se puede llegar a semejante disposición desde una en la que todos los átomos tienen el mismo espín (régimen microscópico de máxima coherencia). Es relativamente fácil: basta perturbar con un campo magnético externo una parte del conjunto de átomos. Ahora bien, una vez conseguida una situación de incoherencia en el conjunto (de régimen macroscópico), es posible conseguir que todos los átomos vuelvan a estar alineados en lo que respecta al espín. Esto se consigue practicando el denominado experimento del eco-espín (ver páginas 219, 220 y 221 de *Physics and chance*²⁰⁸). Este experimento consiste en emitir un pulso de radio externo (frecuencia externa de radio), de manera que ‘voltee’ los núcleos

²⁰⁷La emisión estimulada, fenómeno base de la generación de radiación láser, se produce cuando un átomo en estado excitado recibe un estímulo externo (consistente en fotones) que lo lleva a emitir fotones y así retornar a un estado menos excitado. Cada estímulo elemental consiste en un fotón proveniente con energía similar a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental. Los fotones así emitidos por el átomo estimulado poseen fase, energía y dirección similares a las del fotón externo que los induce. La emisión estimulada es la raíz de muchas de las características de la luz láser. No sólo produce luz coherente y monocroma, sino que también “amplifica” la emisión de luz, ya que por cada fotón que incide sobre un átomo excitado se genera otro fotón.

²⁰⁸*Physics and chance* es una obra de Lawrence Sklar (ver bibliografía para observar detalles bibliográficos).

orientándolos de manera que los espines respectivos queden todos paralelos, es decir, con un pulso de radio puede conseguirse máxima coherencia desde un *status* de incoherencia, en lo que respecta a los espines de los átomos, y con ello un paso de régimen macroscópico a uno microscópico, de manera que el sistema evoluciona como si retrocediera espontáneamente a su condición original ordenada y microscópica. Es de señalar que para conseguir que el experimento de eco-espín resulte exitoso es necesario que se haya llegado a la situación macroscópica desde una microscópica de máxima coherencia. En cualquier caso, el paso, aquí, a un régimen microscópico desde uno macroscópico permite conseguir un sólido que genere un campo magnético perceptible a escala macroscópica.

1.4.3.2. Concepto de fenómeno macroscópico

Dado el tamaño de nuestro propio aparato sensitivo, se concluye que la mayor parte de las interacciones apreciables de nuestro aparato sensitivo, con un sistema, han de corresponder a interacciones con un sistema de escala macroscópica. Por tanto, las predicciones han de considerarse normalmente en base a sistemas macroscópicos (aunque pueda ocurrir que el sistema *S* del que se quiera obtener información no lo sea). Esto es, directa o indirectamente, pero necesariamente, las predicciones sobre el comportamiento de sistemas se han de basar normalmente en el conocimiento de interacciones de sistemas macroscópicos sobre nuestro aparato sensitivo.

Se ha de aclarar que hay sistemas que incluso formados por un solo constituyente son *de facto* (pero no *de iure*) impredecibles a partir de cierto período de tiempo futuro: son los sistemas caóticos. Los sistemas caóticos no son macroscópicos de por sí, ya que son impredecibles incluso formados por una sola partícula, es decir, en los sistemas caóticos el motivo de la impredecibilidad del sistema es ajeno a la incoherencia presente en el sistema.

Un hecho de gran importancia es el siguiente: hay sistemas macroscópicos, en relación a un observador epistémico *O*, que respecto a *O* presentan fenómenos que no los pueden presentar los sistemas microscópicos. Por ejemplo, la forma en que se eleva, tras un contacto directo con un sistema *S* dado, la superficie libre de una columna macroscópica de mercurio, es algo que sólo puede acaecer en lo que respecta a determinados tipos de sistemas *S* macroscópicos. Estos fenómenos serán aquí denominados fenómenos macroscópicos.

Es de advertir, para dicho caso de la elevación de una columna, que un mismo conjunto de microconstituyentes que causa una elevación de tal tipo no la causará de la misma manera, al menos en principio, si está en régimen microscópico. Por ejemplo, la columna de mercurio de un termómetro de mercurio se elevará si el termómetro se pone en contacto con la pared diatérmana de un recipiente que contiene un gas caliente (sistema macroscópico); pero si los microconstituyentes del mismo gas adquiriesen un movimiento coherente (paso a régimen microscópico), resultaría que la columna de mercurio no se elevaría, sino que adquiriría un movimiento en la misma dirección del movimiento coherente de las partículas del gas. En general, los sistemas en régimen macroscópico dan lugar a tipos de procesos que no se producen cuando los mismos sistemas pasan a régimen microscópico.

Otro caso a destacar al respecto es el de la difusión de un coloide en un líquido (ver también el capítulo 2 de la 1ª parte). En este caso, cada partícula del coloide choca continuamente con las moléculas del líquido y el conjunto de partículas es de un número inabordable, por lo que en principio cabe esperar que sea excesivo el grado de incoherencia, siendo imposible entonces predecir qué pasará exhaustivamente con el coloide; pero sí cabe esperar encontrar en el conjunto de partículas de un coloide “buena parte” de todos los casos posibles correspondientes al comportamiento estadístico de cada

partícula considerada individualmente. Esto implica que pueda esperarse la posibilidad de subsumir el coloide con conceptos para los cuales el mismo se comporte de manera predecible. De hecho, se cumple la ley de Fick (en lo que respecta a densidades másicas de sustancias que se difunden) en proceso de difusión. Esta ley ya fue enunciada anteriormente y, como puede vislumbrarse, es propiamente macroscópica, puesto que corresponde a un conjunto de partículas de una incoherencia tal que no es posible predecir con exhaustividad como evoluciona cada una de las partículas del coloide.

Estos casos, y otros típicos de sistemas macroscópicos, pueden ser objeto de clasificación, e incluso de metrización, empleando precisamente la misma epistemología que se emplea para la clasificación de las características de los sistemas microscópicos (considerando un sistema microscópico como conjunto de partículas o constituyentes), lo cual implica que las magnitudes macroscópicas se basen a su vez en relaciones de equivalencia y de orden en referencia a los fenómenos macroscópicos. Se insiste que se ha de considerar todo esto en relación a un determinado sujeto epistémico O , pues, por ejemplo, un mismo sistema puede ser macroscópico para un observador *humán* pero no para un *demonio de Maxwell*²⁰⁹.

El estudio de estas características propias y específicas de los sistemas macroscópicos constituye el estudio propio de los sistemas macroscópicos; el estudio propio de los sistemas macroscópicos conlleva subsumir los sistemas macroscópicos con un conjunto J (o juego) de conceptos específicamente macroscópicos²¹⁰.

Se ha de aclarar que un sistema puede ser macroscópico en relación a un sujeto epistémico O y, no obstante, no presentar respecto a O fenómenos propiamente macroscópicos o bien presentarlos pero sin ser subsumibles con concepciones propias de una epistemología científica. Por ejemplo, un sistema macroscópico muy alejado del equilibrio no puede ser subsumido con los mismos conceptos métricos que un sistema macroscópico en estado estacionario o incluso no puede ser subsumido con ningún concepto métrico.

Establecida la anterior aclaración, ocurre que en el conjunto J de conceptos específicamente macroscópicos existe un subconjunto de conceptos que son precisamente conceptos métricos macroscópicos. Para que estos conceptos métricos macroscópicos puedan construirse es necesario que el sistema macroscópico dado pueda interactuar con al menos otro sistema macroscópico en procesos que conlleven fenómenos de autoorganización espaciotemporal que sean base de una metrización epistemológicamente similar a la que subyace en las metrificaciones que dan lugar a las magnitudes de la mecánica (que abarcan todas las magnitudes microscópicas). El estudio de los sistemas macroscópicos con conceptos métricos específicamente macroscópicos es lo que constituye la Termodinámica.

Durante el siglo XX se fueron descubriendo nuevos tipos de fenómenos macroscópicos en el área de la termodinámica irreversible, dando lugar a una necesidad de ir ampliando el contenido de la termodinámica de los procesos irreversibles. *Grosso modo*, puede hablarse

²⁰⁹El **demonio de Maxwell** es el nombre de una criatura imaginaria ideada en 1867 por Maxwell como parte de un **experimento mental** diseñado para ilustrar la posibilidad de contravenir la 2ª Ley de la Termodinámica. En la 1ª formulación, el demonio de Maxwell sería una criatura capaz de actuar a nivel molecular seleccionando moléculas calientes (de más energía cinética) y moléculas frías (de menos energía cinética) separándolas consiguiendo contravenir la 2ª Ley de la Termodinámica acumulando, por selección, las moléculas ‘calientes’ en una zona, y las moléculas ‘frías’ en otra.

²¹⁰No obstante, más adelante se expone que una vez subsumidos los procesos con conceptos propiamente macroscópicos (conceptos de J) no resultan éstos necesariamente reversibles (en contraste con lo que ocurre cuando los mismos fenómenos son subsumidos con conceptos microscópicos), al menos en intervalos de tiempo suficientemente cortos, si se tiene en cuenta el *Teorema de Recurrencia de Poincaré* (ver apartado 1.2.2.).

al respecto de un antes y un después con el descubrimiento de la reacción química de Bieloúsov-Zhabotinsky²¹¹. A pesar de los intentos de Prigogine, Truesdell y otros de seguir abordando estos nuevos fenómenos sin salirse especialmente de un conjunto de conceptos termodinámicos (o propiamente macroscópicos), finalmente se ha optado, de momento (para acabar de abordarlos), por incorporar sistemáticamente la consideración de los propios constituyentes de los sistemas. El mismo Prigogine reconoció que los científicos del área de la termodinámica irreversible se estaban viendo obligados a considerar fenómenos para los que no estaba claro si es posible abordarlos con una teoría meramente termodinámica²¹².

Estos fenómenos a los que hacía mención Prigogine se empezaron a estudiar posteriormente desde otra óptica, con el advenimiento de la escuela de la sinérgica, haciéndose referencia, precisamente, a los constituyentes del sistema, poniéndolos en un mismo plano con los conceptos de la termodinámica. En este ensayo se recogen las ideas de la sinérgica precisamente para plantear desde la física fundamental cómo desarrollar una termodinámica más amplia para abordar todos los fenómenos macroscópicos de la termodinámica irreversible, de manera que se superen también las limitaciones de los planteamientos positivistas clásicos en lo concerniente a reducir una teoría en otra. Así, aquí se considerará, como elemento para estudiar los límites de la termodinámica más allá de un planteamiento meramente positivista, la teoría de la complejidad, teoría que tiene como referencia fundamental la sinérgica. A su vez, la sinérgica tiene como principal referencia las obras de Haken y su principal colaborador, Wunderlin. La sinérgica parte de una serie de ideas ontológicas que se detallarán en uno de los apartados siguientes. No obstante, en este ensayo se argumenta que tal añadidura también es insuficiente; en este ensayo se detallará una propuesta de lo que en definitiva habría que considerar para dar un paso más. De hecho, esta propuesta se basa en parte en la propia sinérgica.

1.4.3.3. En relación a la mecánica estadística

Hay tendencia a pensar que la mecánica estadística es teoría puente entre la física fundamental y la Termodinámica que permite la fundamentación de la Termodinámica a partir de la física fundamental. Esta creencia da lugar a creer que el problema comparativo en la perspectiva microscópica ha de conllevar necesariamente la consideración de la mecánica estadística. **Sin embargo, se ha efectuado un análisis que manifiesta otra naturaleza para la mecánica estadística, mostrándose con ello que no consiste precisamente en tal puente.** Ahora bien, el análisis también muestra que la propia mecánica estadística puede ser tomada como teoría subsidiaria para establecer una comparación interteórica entre dos termodinámicas dadas. Por tanto, dado que la mecánica estadística está íntimamente relacionada con la física fundamental, cabe esperar que

²¹¹**Reacción Bieloúsov-Zhabotinsky:**

La reacción de Bieloúsov-Zhabotinsky es un tipo de reacción química oscilante (que oscila entre varios estados químicos) que en su variante primera es una reacción en la que alternativamente, en ciclos de período temporal más o menos fijo, se producen los procesos $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ (oxidación) y $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ (reducción, o sea, inversa de la oxidación), de manera que en el tiempo se manifiesta macroscópicamente y alternativamente una solución incolora (preponderancia de Ce^{3+}) o amarilla (preponderancia de Ce^{4+}), antes de llegarse definitivamente a una situación de equilibrio en la que resulta una solución de aspecto uniforme, ya sea incolora o amarilla, en función de las condiciones iniciales.

En las diferentes versiones de la reacción Bieloúsov-Zhabotinsky hay reversibilidad espontánea entre estados químicos “claramente separados” entre sí. Esto las hace especiales y diferentes de aquellos procesos en donde se manifiesta reversibilidad espontánea entre estados “muy próximos” entre sí.

²¹²Sobre este asunto en relación a las limitaciones de la termodinámica ver, por ejemplo, *Introducción a la Termodinámica de los procesos irreversibles*, de I. Prigogine.

tomarla como referencia de idea parcial de lo que supondría una genuina comparación microscópica de termodinámicas.

De todas maneras, para los propósitos de este proyecto se ha considerado que la Sinérgica (disciplina iniciada por Haken) es más prometedora que la mecánica estadística, a pesar de que en su estado actual adolezca de limitaciones.

Los principios básicos de la mecánica estadística como teoría puente entre la física microscópica y la Termodinámica

Básicamente son dos los principios en que se basa la mecánica estadística como teoría que relaciona la física fundamental (o física microscópica) con la Termodinámica.

1. Principio ergódico:

Principalmente hay dos de los denominados supuestos ergódicos (ver, por ejemplo, *Physics and chance*, de Lawrence Sklar, que figura en la bibliografía):

a) Está la *hipótesis ergódica*:

Sea un sistema que parte de cualquier microestado, representado por un punto a en el espacio de fases (espacio de puntos que representan posibles estados físicos del sistema). Supongamos que c representa cualquier otro microestado posible para el sistema. La *Hipótesis Ergódica* postula que en un tiempo futuro (que puede corresponder a cualquier período de tiempo) el sistema que partió en el estado a pasará seguro eventualmente por el estado c . La hipótesis ergódica implica que los promedios de fase para cantidades, calculados utilizando la medida estándar, son iguales a los promedios temporales. Se considera actualmente que la Hipótesis Ergódica es probablemente falsa.

b) Está el *Teorema Ergódico*:

Este teorema implica lo mismo que la *Hipótesis Ergódica*, pero ahora la condición es menos “fuerte” que la de la hipótesis ergódica. Se puede enunciar de la siguiente manera:

Sea R una subregión (del espacio de fases) cualquiera de microestados posibles del sistema dadas sus ligaduras. Dichas ligaduras podrían ser una especificación, por ejemplo, de la energía total del gas. Supongamos que R tiene un tamaño definido, distinto de cero, entonces, cuando un sistema es ergódico, sucederá que, excepto posiblemente para un conjunto de microestados iniciales de tamaño cero, la trayectoria desde el microestado inicial a pasará en algún momento por R .

La mayoría de los sistemas son ergódicos en sentido del teorema ergódico. Por tanto, los promedios de fase para cantidades calculados utilizando la medida estándar (una de las habituales en mecánica estadística) serán iguales a los promedios temporales de esas cantidades.

2. Principio de analogía:

Para acabar de determinar por completo el correlato microscópico del contexto macroscópico del sistema se aplica un principio que consideró Boltzmann para la física estadística; éste es de analogía que básicamente es matemático, que 1º introdujo Maxwell combinado con ideas que empezaron a gestarse con Gasendi en el siglo XVII (para explicar la presión de un gas desde un punto de vista microscópico), y también con las ideas sobre el correlato microscópico del calor que comenzaron a gestarse en la década de 1821.

El principio de analogía es, de hecho, una hipótesis que parte de la idea de que ha de haber algo análogo entre el comportamiento del todo percibido sin conocer sus partes –es decir, el comportamiento macroscópico del sistema considerando las propiedades de las magnitudes macroscópicas (temperatura, entropía termodinámica, etc.)- y el comportamiento de la configuración estructural de las partes. Por ejemplo, en base a esta idea se identifica la temperatura absoluta de un gas ideal como algo directamente relacionado con la energía cinética media de traslación en el conjunto de moléculas. En

efecto, una vez identificada la presión barométrica con $\frac{1}{3}\rho\overline{v^2}$, se pasa a $P\cdot V = \frac{2}{3}N\overline{E}_C$; por otra parte, se cumple para los gases ideales $P\cdot V = nRT$. Se vislumbra entonces que $\frac{2}{3}N\overline{E}_C = nRT$ (N: número de microconstituyentes; n: número de moles del sistema), con

lo que se establece una analogía matemática que da lugar a identificar $\frac{2}{3}N\overline{E}_C$ con nRT , de

lo que se deriva la identificación de T con $\frac{2}{3}\frac{\overline{E}_C}{k_B}$ ²¹³, siendo k_B la constante de Boltzmann.

Dado que también hay temperatura absoluta para los sistemas que no son gases ideales, conviene que la anterior identificación para T sea vista como un caso específico de una identificación más general. De hecho, esta identificación puede derivarse de identificar T con la energía por partícula, del sistema, que no corresponde a la componente común de velocidad de todos los constituyentes. Así, para el caso de un gas de fonones, T sería la energía por fonón no relativa a la traslación global del gas de fonones.

De este tipo de identificación para T se derivó la identificación que se practica en lo que respecta a los modelos de Ising basados en las transformaciones de renormalización, que consiste en pensar que la fuerza de acoplamiento entre pares de espines es inversamente proporcional a la temperatura absoluta T .

En general, para aplicar dicho principio de analogía se recurre al conjunto de igualdades y desigualdades asociadas al conjunto de las leyes macroscópicas. Cuando una función del contexto de la física microscópica no estadística o estadística está implicada en una igualdad o desigualdad matemáticamente análoga a una del susodicho conjunto de igualdades y desigualdades asociadas a las leyes macroscópicas, dicha función es identificada con la magnitud macroscópica matemáticamente análoga (o viceversa, la correspondiente magnitud macroscópica es identificada con la función del ámbito microscópico matemáticamente análoga).

1.4.3.4. Problemas teóricos de los principios de la mecánica estadística como teoría puente para reducir la Termodinámica a la física fundamental.

Como ya se ha comentado, las denominadas hipótesis ergódicas no están demostradas estrictamente en lo referente a sistemas termodinámicos reales, pues sólo en ciertas condiciones muy ideales y restrictivas están confirmadas.

Por otra parte, el aquí denominado Principio de Analogía no está fundamentado racionalmente a pesar de que haya dado buenos frutos predictivamente experimentales. Además, y esto es lo más importante en cuanto a problemas teóricos de la mecánica estadística como puente entre la física fundamental y la Termodinámica, ni las hipótesis ergódicas ni el Principio de Analogía, ni la conjunción de estos postulados, explica en absoluto la existencia de procesos irreversible-Clausius, como señala Truesdell²¹⁴. La clave de que esto es así está sobre todo en el Teorema de Recurrencia de Poincaré. De hecho, en el mismo artículo citado de Truesdell se señala que la existencia de procesos irreversible-Clausius no se puede explicar desde la física fundamental, y en este sentido también apunta Lawrence Sklar en su *Physics and Chance*.

Para este ensayo se ha pensado que un punto clave de la solución del problema de la existencia de procesos irreversible-Clausius requiere considerar que las magnitudes termodinámicas son conceptos autónomos ‘emergentes’ respecto a los conceptos de la

²¹³ $k_B = \frac{R}{N_A}$; N_A : número de Avogadro.

²¹⁴Al respecto ver, por ejemplo, el siguiente artículo de Truesdell: What Did Gibbs and Carathéodory Leave Us About Thermodynamics?

física fundamental²¹⁵. Como se argumenta más adelante, si se tiene en cuenta que los conceptos termodinámicos son conceptos autónomos ‘emergentes’, puede vislumbrarse un camino para fundamentar microscópicamente la existencia de procesos irreversible-Clausius, y, por ende, un camino para vislumbrar cómo conectar la física fundamental con la Termodinámica. En lo concerniente a esto se ha pensado para este ensayo en la sinérgica, especialmente en la sinérgica de Haken y Wunderlin. Sin embargo, se ha llegado a la conclusión que la sinérgica de ambos requiere de más progresos teóricos.

1.4.3.5. Una vía de solución para fundamentar la Termodinámica desde la Física fundamental.

El problema de la existencia de procesos irreversible-Clausius es un problema con marcado carácter epistémico-científico.

Como ya se ha indicado en secciones anteriores, el que un proceso sea macroscópico, o no, depende en parte del propio observador epistémico; esto implica que el que haya procesos irreversible-Clausius es algo que en parte atañe a la manera en cómo establecemos intersubjetivamente conocimiento científico, lo cual condiciona a su vez los aparatos de observación o medida que dispongamos²¹⁶, etc.; ahora bien, esto no significa que la existencia de procesos irreversible-Clausius sea algo arbitrariamente subjetivo.

Puede plantearse la idea de que la existencia de procesos irreversible-Clausius quiere decir que si sólo empleamos conceptos específicamente macroscópicos a la hora de reproducir procesos, nos encontraremos en ocasiones con que no podremos volver a la situación inicial sistema-entorno, al menos en un tiempo abordable por el observador epistémico dado; sin embargo, dado que los procesos de la física fundamental son siempre reversible-Clausius (algo que se demuestra a partir de las ecuaciones de la física fundamental), resulta a la vez que si nosotros lográsemos vislumbrar un sistema de manera completamente microscópica, entonces sin excepción podríamos restituir sistema y entorno a la situación inicial.

Desde un punto de vista más allá del puramente microscópico, la irreversibilidad-Clausius consiste en que existen procesos macroscópicos tales que no es posible que, en un período de tiempo abordable por el observador epistémico, tanto el sistema como el entorno vuelvan al *status* termodinámico inicial (o al macroscópico inicial) cumpliendo la condición de que sea desarrollado de tal manera que sea posible vislumbrarlo con conceptos específicamente macroscópicos, lo cual, desde el punto de vista de la sinérgica (ver sección 1.4.3.6.2.) implica que el sistema siga un proceso tal que pueda continuamente manifestar fenómenos de autoorganización.

El hecho de que un proceso macroscópico deba presentar continuamente, en un período abordable por el observador epistémico, la posibilidad de dar lugar a procesos de autoorganización implica una importante restricción sobre los procesos microscópicos asociados a tales circunstancias. Así, cabe esperar la posibilidad de que un proceso macroscópico vislumbrable por un observador epistémico según una serie de parámetros específicamente macroscópicos no pueda recuperar el *status* inicial entorno-sistema mediante otro proceso macroscópico vislumbrable según los mismos parámetros específicamente macroscópicos en período temporal abordable por el observador epistémico. En este ensayo se mantiene que la irreversibilidad-Clausius se explica según lo acabado de exponer.

Dado lo anterior, ¿cómo desde la física fundamental puede explicarse además la existencia de estados de equilibrio-Gibbs?

²¹⁵Esto ya lo señaló Lawrence Sklar en *Physics and Chance*.

²¹⁶De momento, *de facto* no disponemos de aparatos con los que poder vislumbrar microscópicamente sistemas macroscópicos típicos.

Para responder esta pregunta es esencial primero aclarar que es un estado de equilibrio-Gibbs, lo cual está expuesto con detalle en el capítulo 1 de la parte 3. Dado lo que es un estado de equilibrio-Gibbs, un estado es de equilibrio-Gibbs respecto a unas determinadas ligaduras (o condiciones) a las que se somete su entorno; sometido a unas ligaduras termodinámicas interpuestas, el sistema evolucionará hacia un estado de equilibrio-Gibbs relativo a las ligaduras interpuestas, y una vez llegado al estado de equilibrio-Gibbs, el sistema permanecerá en ese estado mientras no cambien las ligaduras interpuestas en el entorno.

Lo 1º a destacar al respecto es que ahora se añade una nueva restricción macroscópica aparte de la que el proceso desarrollado pueda ser subsumido con los conceptos específicamente macroscópicos. Esta nueva restricción afecta al entorno, el cual ahora ha de permanecer cumpliendo una condición asociada a su propio *status* macroscópico. El añadir una nueva condición específicamente macroscópica sobre el entorno implica una reducción en la posibilidad de que el sistema pueda volver en proceso subsumible con parámetros específicamente macroscópicos a su *status* inicial, ya que si no puede ser que sistema y entorno vuelvan simultáneamente a la situación inicial, difícilmente podrá volver a la situación inicial el sistema si el entorno tiene la posibilidad de cambio aún más restringida. Esto da lugar a pensar que efectivamente pueden existir procesos irreversible-Clausius tales que sea precisamente el propio sistema el que no pueda volver de ninguna manera al *status* inicial en proceso subsumible con parámetros específicamente macroscópicos manteniendo las ligaduras interpuestas (considerar que en el caso de un proceso irreversible-Clausius es posible que el sistema pueda volver a su *status* inicial, siempre y cuando no vuelva el entorno a su *status* inicial). Además, cabe relizar otra consideración: si el sistema no puede volver a su *status* inicial con las ligaduras interpuestas una vez llegado a un estado de equilibrio-Gibbs, por simetría no hay motivo para negar que no pueda evolucionar con las ligaduras interpuestas a cualquier otro *status* desde el estado de equilibrio-Gibbs alcanzado.

De lo anterior se llega a la conclusión que del mismo núcleo de ideas por el que en principio se explicaría la existencia de procesos irreversible-Clausius podría explicarse también la existencia de estados de equilibrio-Gibbs.

1.4.3.6. Elementos para una fundamentación microscópica de la Termodinámica

1.4.3.6.1. Elementos sobre la teoría del Caos

Para entender el problema de la fundamentación microscópica de la Termodinámica es necesario exponer previamente ciertos elementos sobre la teoría del Caos. La teoría del Caos constituye hoy en día algo de gran importancia teórica, en especial, como se resalta en este ensayo, para la determinación de los límites de la Termodinámica. Así, con el advenimiento de la teoría del Caos, cuyos orígenes se remontan a las últimas décadas del siglo XIX, no sólo se ha introducido un nuevo elemento al tema de los límites epistemológicos de la mecánica clásica.

La teoría del Caos, que consta hoy en día de importante desarrollo matemático, tiene su génesis principal en los estudios de Poincaré de mecánica clásica de sistemas físicos y en los modelos de predicción meteorológica de Lorentz de la década de 1961 (como es consabido, está el hecho de que no es posible determinar el tiempo meteorológico de un lugar más allá de unas tres semanas). Actualmente, el conjunto de los sistemas considerados para la teoría del Caos es mucho más amplio que el de los sistemas propios de la mecánica clásica. Esto ha ocurrido así después de haberse vislumbrado que lo esencial de la teoría del Caos no está ligado sólo a los sistemas dinámicos de la física propiamente dicha: la actual teoría del Caos es consecuencia de una operación abstractiva. El resultado de esta operación ha dado lugar, finalmente, a que la teoría del Caos sea considerada hoy en día como el tercer centro de la revolución epistemológica concerniente

a la ciencia del siglo XX, ya que por su parte representa otro desafío al determinismo científico (aparte de lo correspondiente a la mecánica cuántica).

La teoría del Caos puede considerarse como una extensión de la teoría de la estabilidad de sistemas. Un sistema que es inestable es un sistema para el que, a pesar de conocerse perfectamente su dinámica subyacente, resulta que cualquier perturbación del sistema para su estado inicial conlleva que el sistema evolucione, en poco tiempo, hacia un estado muy diferenciado de su estado inicial. Ahora bien, puede ocurrir que subsiguientemente el sistema pase a otro estado relativamente estable o bien, como posibilidad alternativa, pase de manera continua por estados de inestabilidad. Si pasa lo segundo (régimen caótico), se hace imposible entonces una predicción relativamente precisa de lo que le va a pasar al sistema en un período de tiempo no “infinitesimal”, a pesar de que sea conocida perfectamente su dinámica subyacente y teóricamente sea posible precisar completamente su estado inicial. En una situación así se entiende de entrada que el estado del sistema puede cambiar de manera completamente arbitraria por una perturbación no “infinitesimal”, hasta el punto de que cabe la posibilidad, entonces, de que la perturbación inicial se “amplifique” de manera más que notoria. A esto se le denomina efecto mariposa.

El elemento más conocido de esta teoría es precisamente el efecto mariposa, algo que ha calado profundamente en el seno de la cultura popular. No obstante, es importante recalcar que un sistema puede ser caótico pero no por ello comportarse de manera absolutamente arbitraria hasta el punto de que incumpla leyes fundamentales de la Física, como, por ejemplo, la de la conservación de la energía. Mientras un sistema caótico no reciba más energía, sus posibles estados en el espacio de fases estarán acotados dentro de unos límites fijos. La combinación de caoticidad con un espacio de fases acotado da lugar a que la topología de las trayectorias en el espacio de fases del sistema sea fractal.

Un fenómeno que es de especial importancia, sobre todo en lo que se refiere al estudio de los cambios de fase en general, es el de la transición al Caos desde un régimen no caótico. Puede acontecer transición al Caos cuando un sistema no sea inicialmente caótico dados unos valores fijados de algunas de sus variables específicas, y no obstante serlo para otros valores fijados de las mismas variables, de manera que al cambiar el valor de alguna de estas variables puede producirse un cambio hacia un aumento en el grado de caoticidad del sistema. La transición hacia el Caos tiene especial relevancia en el problema de saber qué cambios climáticos pueden dar lugar a una biosfera terrestre no habitable.

Cuando un sistema es caótico no es posible predecir de manera precisa su estado futuro en el tiempo, a no ser que ese tiempo sea prácticamente “infinitesimal”. No obstante, si se conocen las ecuaciones que rigen su comportamiento es posible conocer las propiedades estadísticas del sistema caótico que se considere. Y a la inversa, conocidas sus propiedades estadísticas es posible inferir información sobre su dinámica subyacente, sobre todo si se detectan fenómenos de recurrencia. Hace relativamente poco que se ha avanzado notablemente, para los casos de sistemas que presentan recurrencia²¹⁷ en su comportamiento, en la inferencia de aspectos de la dinámica subyacente de un sistema caótico a partir de su comportamiento estadístico. Estos avances pueden ser decisivos para determinar si el fenómeno recurrente de El Niño es propio de la Atmósfera terrestre (cuyas ecuaciones básicas son conocidas) o bien es propio de un sistema más amplio que en principio sería el Sistema Solar.

La teoría del Caos, como ya se ha sugerido, tiene especial resonancia en muchos sectores de la población. Pero este éxito ha ido acompañado de no pocos abusos en cuanto a cómo se ha aplicado. Dadas las posibles falacias que pueden presentarse, a la hora de

²¹⁷Al respecto está el artículo *Recurrence plots for the análisis of complex systems*, de N. Marwan, y otros. Para más detalles bibliográficos, ver bibliografía.

aplicar la teoría del Caos sin conocerla profundamente, se consideran aquí dos. En primer lugar, se expone lo explicado por David Ruelle, en su obra *Azar y caos* (ver bibliografía), en relación a la utilización de la teoría del Caos por parte de ciertos astrólogos para justificar la misma astrología. Éstos han utilizado lo del efecto mariposa para justificar que una pequeña perturbación gravitatoria causada por un planeta puede llegar a condicionar la evolución atmosférica en un lugar determinado de la biosfera, y afectarla en tal lugar de manera que a su vez afecte al individuo que nazca en un preciso lugar en un momento dado. Es cierto que Marte, por ejemplo, puede influir en la evolución atmosférica terrestre. Que esto ocurra se debe precisamente a que la Atmósfera, como sistema físico es caótica según la definición introducida de sistema caótico, y, por tanto, muy sensible a las condiciones (*de facto* es impredecible localmente más allá de en torno tres semanas); pero, a su vez, esta misma caoticidad da lugar a la imposibilidad de predecir con detalle la evolución de la Atmósfera, razón ineludible para establecer la imposibilidad de predecir con suficiente detalle la vida de una persona a partir de cómo influye en la Atmósfera la configuración planetaria. Esto es, la misma causa expuesta por la que los planetas podrían influir en la vida de una persona también sería motivo entonces para establecer la imposibilidad de predecir la vida de una persona, es decir, motivo para negar la posibilidad de que pueda cumplirse el objetivo fundamental de la astrología.

Otro caso de consideración falaz de la teoría del Caos tiene que ver con la manera en que no pocas veces se ha hecho referencia al denominado efecto mariposa en lo que respecta al cambio climático. Se ha utilizado la idea del efecto mariposa para decir, sin más, que una pequeña variación de la temperatura climática puede producir grandes catástrofes; sin embargo, está de por medio el hecho de que los vikingos consiguieron descubrir Groenlandia gracias a un aumento de unos tres grados de la temperatura climática del Hemisferio Norte (de hecho, se llegó a cultivar viña en el sur de Inglaterra); y resulta que en aquella época no se produjo ninguna catástrofe para la propia existencia de vida. Esto es, una afirmación de estas características no se puede realizar sin antes haber analizado el papel que juega de hecho la temperatura en la dinámica atmosférica y en la dinámica de la biosfera. Ocurre que la mayoría de los sistemas vivos y los ecosistemas no son caóticos; ahora bien, sí ocurre que pueden sufrir lo que se denomina transición al caos, es decir, si la temperatura climática aumentara suficientemente (al menos más de tres grados a escala planetaria) podría haber una transición al caos de los ecosistemas, con lo que entonces sí podría producirse una situación de imposible adaptabilidad de los sistemas vivos.

1.4.3.6.2. Análisis ontológico de la sinérgica

Muchas características de los sistemas son asumidas por el observador epistémico sin que el mismo necesite para ello inferir la existencia de unos constituyentes del sistema. Por ejemplo, nuestros ancestros percibían una conciencia en sus interlocutores sin considerar por ello la existencia de una red neuronal en sus respectivos cerebros; por otra parte, se puede llegar al concepto de temperatura sin percibir para nada que el sistema está formado por moléculas.

En sinérgica es asunto esencial intentar concluir cómo llegar a establecer, precisamente partiendo de la consideración de los constituyentes, estas características de un sistema a las que de entrada se accede sin considerar sus constituyentes.

De manera implícita, se considera en sinérgica que si este problema es resuelto en lo que respecta a los seres vivos, lo será también automáticamente, respecto al resto de los seres. Así, la sinérgica parte de aplicar unos principios ontológicos heredados de la filosofía dedicada a entender en qué consiste un ser vivo o una conciencia. No obstante, estos principios ontológicos son aplicados en sinérgica para cualquier tipo de ser, ya sea vivo o no. Se resalta también en sinérgica la idea de que cuanto más enraizado está un

ser en lo vivo más complejo ha de ser. Esto lleva a la idea, ya considerada en el pasado, de que cuanto más cerca esté un ser de lo vivo, en la escala de la jerarquía de seres, más complejo será.

En el anterior párrafo se ha introducido el término “complejo”, un término muy utilizado en sinérgica y en otras ramas de la disciplina denominada “sistemas complejos”. Ahora bien, como remarcó Jesús Mosterín²¹⁸, el término “complejo” sufre de una polisemia que no puede permitirse en un debate científico o filosóficamente riguroso.

En sinérgica, el significado del término “complejo” se ha de considerar como resultado de una síntesis de varias acepciones albergadas cuando se emplea dicho término en general. El término “complejo” puede entenderse según la denominada *complejidad algorítmica*²¹⁹. En este sentido se entiende complejidad cuando se dice que un ser lo es a causa de que su descripción exhaustiva es muy extensa. Por también el término “complejo” es utilizado en sinérgica albergando la acepción señalada por Wagensberg²²⁰ para dicho término, el cual señala que la complejidad de un sistema consiste en la propia variabilidad que permite a un ser vivo adaptarse a los cambios de su entorno.

Así, un sistema complejo es un sistema que simultáneamente cumple dos características difíciles de compaginar: a) poseer un número relativamente muy alto de características propias fijas (complejidad algorítmica), b) poseer un número relativamente muy alto de grados de libertad (variabilidad).

Se ha de entender que la complejidad no puede ser pura variabilidad sin más. Por ejemplo, un sistema que presenta equiprobabilidad estructural presenta máxima variabilidad, pero en tal caso el comportamiento del sistema puede describirse con un programa informático relativamente simple de generación de números aleatorio. Así, aunque la variabilidad es un parámetro a considerar para determinar el grado de complejidad de un sistema, en el contexto propio de la sinérgica también se ha de considerar otro parámetro a la hora de determinar la complejidad de un sistema: la extensión de la descripción exhaustiva del mismo.

Sistemas que a la vez presentan complejidad algorítmica y variabilidad son los que presentan fenómenos de autoorganización. De hecho, en sinérgica se recoge la idea de que una de las condiciones necesarias para poder considerar vivo a un ser es que pueda presentar fenómenos de autoorganización. Según Wagensberg (ver, por ejemplo, *Complexity versus Uncertainty: The Question of Staying Alive*²²¹), lo esencial de un ser vivo es su tendencia a permanecer independiente de la incertidumbre del entorno, lo cual lleva implícito que un ser vivo es un ente que mantiene una estructura identitaria manifestando a la vez estructuras subsidiarias que dan lugar a que permanezca temporalmente idéntica dicha estructura identitaria. Dado que el ser vivo ha de poder dar respuesta a toda variación del entorno en su tendencia a permanecer con la misma estructura, ha de ser capaz entonces de producir de manera espontánea fenómenos de aumento de coherencia en su actividad adaptativa, es decir, autoorganización.

Ahora bien, en sinérgica se apuesta por la idea de que hay seres no vivos que también pueden presentar fenómenos de autoorganización. Con esto último está de fondo el intentar acabar con el finalismo de origen aristotélico y el pulsismo de Haeckel. También

²¹⁸Ver debate sobre el concepto de progreso en biología, que tuvo lugar en 1995 en el Museo de la Ciencia de Barcelona. Este debate fue publicado en 1998 (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

²¹⁹Complejidad algorítmica (o de Kolmogorov): dejando de lado la terminología de la informática teórica y de la lógica formal, la complejidad algorítmica de un sistema consiste en la extensión imprescindible y necesaria de una descripción exhaustiva relativa al sistema considerado.

²²⁰Ver Wagensberg, *El progreso: ¿Un concepto acabado o emergente?*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

²²¹Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

ocurre que en sinérgica se baraja la idea de que los sistemas no vivos que presentan autoorganización son base física necesaria para que puedan existir los sistemas vivos.

La palabra “sinérgica” fue introducida por primera vez por el fisiólogo inglés Sherrington hace en torno a un siglo, mientras estudiaba los sistemas musculares y su control por parte de la médula espinal. Esta palabra proviene del griego y significa acción conjunta o cooperativa.

Desde un punto de vista ontológico, con la sinérgica se han desarrollado científicamente ciertas ideas que han estado presentes en el pensamiento filosófico occidental desde Aristóteles²²², y también lo han estado, aunque de manera más prominente en su correspondiente contexto cultural, en el pensamiento del Extremo Oriente (ver holismo oriental). Las ideas ontológicas que expone Haken²²³ parecen casi calcadas de las de la escuela psicológica alemana de la Gestalt (“Gestalt” puede traducirse por “todo organizado”). La máxima fundamental de la psicología de la Gestalt es la siguiente: “Las partes no son anteriores al todo, pero derivan su carácter de la estructura del todo”²²⁴. Esta máxima puede considerarse como resultado de ir algo más allá de la máxima “El todo es mayor que la suma de las partes”, la cual también forma parte del repertorio de consignas consideradas por Haken. No obstante, hay que decir que esta idea del todo organizado, y que el todo es mayor que la suma de las partes, era de lo favorito de Hegel, el cual, a su vez, admiraba la obra de Aristóteles de título *Perì psychês (Del alma)*. En *Perì psychês* sale a colación como fundamental de un cuerpo vivo que no sea sólo puro cúmulo de sus partes (partes que, desde la óptica de la actual biología, son sus células), que esté conformado según una determinada estructura que pueda ser base de la explicación de la propia naturaleza del cuerpo vivo. En el lenguaje aristotélico, esta estructura sería una forma substancial (es decir, forma de una substancia²²⁵ en el sentido aristotélico), la cual, en lo correspondiente al cuerpo vivo, sería la *psychê*²²⁶. Es de advertir que *psychê* es algo que ni puede ser tomado con las mismas connotaciones religiosas que hoy en día acompañan a la palabra “alma” ni puede tomarse como algo separado del cuerpo (en referencia a la doctrina cartesiana según la cual el alma es una substancia pensante aparte del cuerpo, en cierta consonancia con la idea de alma sostenida popularmente). Pero Aristoteles se vio en la necesidad de añadir que la *psychê* no es sólo la propia forma (*eîdos*) específica de un cuerpo orgánico natural²²⁷, sino que además es idéntica, en lo que respecta a la naturaleza de los cuerpos orgánicos naturales, a los otros factores explicativos en sentido aristotélico, es decir, a la correspondiente causa eficiente (*kinoûn*) y a la correspondiente causa final (*hoû hêneka*) del cuerpo orgánico natural. La causa final es, como factor explicativo de un cambio en un cuerpo animal, lo más difícil de aprehender racionalmente (si es que es posible ello) del planteamiento aristotélico²²⁸, especialmente si no se acepta de entrada la línea neoescolástica, la cual opina que la causa final de un ser es algo cuya determinación racional es posible a partir de la consideración

²²²Aunque en castellano se usa normalmente la palabra “Aristóteles” para designar al gran filósofo griego de la Antigüedad, la transcripción correcta de su nombre es “Aristoteles”.

²²³Ver *Fórmulas del éxito en la Naturaleza*, de Haken (para más detalles bibliográficos, ver bibliografía).

²²⁴Al respecto ver el diccionario de filosofía editado por Dagobert D. Runes, que fue traducido al español por Manuel Sacristán (para más detalles bibliográficos, ver bibliografía).

²²⁵El propio concepto de substancia es introducido por Aristóteles de varias maneras, pero todas son equivalentes en principio a la introducida con la definición de substancia que aparece en su libro *Categorías*. En *Categorías*, substancia es aquello que nunca se predica de otra cosa ni puede hallarse en un sujeto.

²²⁶El término *psychê* habitualmente ha sido transcrito al castellano por la palabra “alma”, pero se ha de considerar que la *psychê* asociada a un cuerpo orgánico natural es la forma de la substancia asociada al cuerpo.

²²⁷Entiéndase como cuerpo natural el cuerpo de un ser que evoluciona por “sí mismo”.

²²⁸Filósofos como Bertrand Russell han interpretado que es un concepto cuya génesis está en un remanente animista prefilosófico.

de la esencia del mundo en su totalidad²²⁹; esto implica que si se acepta la línea neoescolástica, para explicar completamente la esencia de lo que es un ser vivo es necesario llegar a una cosmovisión completa del Universo, o incluso establecerse más allá de los hechos espaciotemporales.

Las máximas presentadas en la introducción de la sinérgica son las que se consideran necesarias para estudiar los denominados sistemas complejos, que son fundamentales para abordar todos los planos de la existencia física, puesto que los sistemas complejos son base de los ecosistemas y de los seres vivos, en definitiva, de la biosfera. Esto es, el fundamento ontológico de la sinérgica es también el fundamento necesario para conseguir de manera inteligible la reducción del estudio de los ecosistemas y los seres vivos a la física y la química, por lo que para que un sistema pueda considerarse complejo es necesario, en consonancia con lo que se ha indicado aquí sobre las afirmaciones de Wagensberg, que en él haya una estructura característica e identitaria que conforme los constituyentes considerados del sistema en un todo unidad.

En lo que sigue se va a dar muestra de lo que dan de sí las ideas ontológicas recogidas por la sinérgica al combinarlas, empleando la matemática, con las demás ideas acumuladas desde el siglo XVII (cuando se introdujo el atomismo de Galileo y el de Gasendi) sobre reducción de la denominada física macroscópica (que incluye la termodinámica, la hidrodinámica, la reología, la electrostática, el ferromagnetismo, etc.) a la física fundamental. Una vez acabada la exposición correspondiente a esta pretensión, se indagará sobre las limitaciones de estas ideas y sobre cómo pueden reconsiderarse para acabar de establecer la fundamentación de la termodinámica irreversible.

1.4.3.6.3. El alcance de las ideas ontológicas de la sinérgica

1.4.3.6.3.1. La caracterización fundamental del todo en sinérgica

El que se busque asumir un todo conjuntado, en lo que respecta al estudio de sistemas, implica que la introducción de las variables sistémicas no consista precisamente en considerar sendos pares (*posición, cantidad de movimiento*)²³⁰ de las partículas constituyentes del sistema. En contrapartida, puede plantearse una transformación matemática del conjunto de las variables referidas a los microconstituyentes por separado en un conjunto de variables globales referidas cada una al conjunto de los microconstituyente del sistema, sin perder exhaustividad en lo que respecta al conocimiento del sistema.

Callen y otros denominan a este tipo de variables sistémicas *coordenadas normales*²³¹. De hecho, Callen explica que en lugar de describir el estado del sistema especificando simplemente el cúmulo de sendos estados de los constituyentes, es más conveniente (y matemáticamente equivalente) especificar el valor de la intensidad (o amplitud) con que se manifiestan cada uno de los modos de variación sistémicos (denominados por Callen con el término *modos normales*); precisamente, lo que constituye la amplitud de un modo

²²⁹Si nos atenemos al capítulo 10 del libro VI de Física, de Aristóteles, que trata de la imposibilidad del movimiento de lo indivisible y de la del movimiento infinito, por causa final no hay que interpretar necesariamente un fin 'hacia' el cual se va previamente. En una interpretación de lo explicado en dicho capítulo, la 'causa final' sería lo que da lugar a que la evolución (o el cambio) como tal considerado posea un final en el sentido de límite. Esto se vislumbra con la afirmación de Aristóteles, en el mismo capítulo, de que el movimiento de traslación no puede ser infinito espacialmente porque a fin de cuentas es imposible recorrer completamente el infinito espacial.

²³⁰El movimiento de cada partícula queda determinado por su posición dada, su cantidad de movimiento dada y las fuerzas que actúan sobre ella.

²³¹Al respecto véase, por ejemplo, *Termodinámica*, de Callen (para más detalles bibliográficos, ver bibliografía).

normal es en principio una magnitud que se denomina *coordenada normal*²³². Esto es, siguiendo lo expuesto en el anterior párrafo, una determinada coordenada normal se obtiene matemáticamente mediante un cambio de variable consistente en combinar, mediante operaciones matemáticas, al menos parte del conjunto de sendos pares de variables (*posición, cantidad de movimiento*) de los n constituyentes a considerar de entrada en la caracterización de un sistema dado. Por ejemplo, en un sistema físico puede ocurrir teóricamente que sus átomos presenten temporalmente sucesivamente configuraciones de simetría radial; en este caso, una amplitud conveniente de *modo normal* sería la propia longitud de la circunferencia más externa asociada a la configuración de átomos –así, este modo normal abarca un conjunto de átomos, en contraste con lo que abarcan tanto la variable *posición de partícula* como la variable *cantidad de movimiento de partícula*–).

Wunderlin, uno de los colaboradores de Haken, al explicar el método de la sinérgica para aplicar el *principio de control*²³³ (*slaving principle*), el principio clave para explicar y analizar los procesos de autoorganización (de los que se expondrán detalles más adelante), basa su exposición precisamente en el concepto de coordenadas normales asociadas a modos normales. Wunderlin se refiere a los modos normales con el término *modo colectivo* (o *collective mode*) y a las coordenadas normales con el término *amplitudes de los modos colectivos* (o *amplitudes of the collective modes*).

La manera en cómo evoluciona un sistema determinará en principio aquellos *modos de variación* global en base a los cuales sea lo más simple posible la descripción del comportamiento global microscópico del sistema considerado. Por otra parte, se ha de considerar que la descripción exhaustiva de la evolución del sistema puede que requiera de la consideración de infinitos de dichos *modos de variación*. Esto hace necesario admitir que la descripción global microscópica de la evolución de un sistema tenga dos partes diferenciadas: una que sea de primera aproximación, y otra de segunda aproximación. Así, resulta natural pensar, como hacen Wunderlin y Haken, que los *modos de variación* más apropiados para describir el comportamiento global microscópico de un sistema sean caracterizados por los respectivos vectores propios de la matriz correspondiente a la parte lineal del sistema de ecuaciones global que rige de entrada la dinámica de los constituyentes. Esta caracterización se basa en el hecho de que el conjunto de dichos vectores propios es, precisamente, una base generadora (de vectores que multiplicados por sendas funciones temporales, correspondientes y adecuadas, constituyen respectivamente posibles soluciones de la parte lineal del sistema de ecuaciones), de los vectores (de funciones temporales) solución de la parte lineal de dicho sistema de ecuaciones. De hecho, indicando las componentes de los vectores solución del sistema lineal, en dicha base vectorial, se puede caracterizar, en una primera aproximación, cualquier estado posible en la evolución del conjunto de constituyentes del sistema, fijado previamente el instante t a considerar. Se ha de señalar que los vectores solución del sistema de ecuaciones completo global que rige el sistema están determinados por las condiciones iniciales, el número de constituyentes, la dinámica de los mismos y las interacciones entre los mismos.

Cuando un sistema S es objeto de estudio por parte de un observador epistémico, puede ocurrir que S sea un D o bien que S no sea un D (ver capítulo 2). Como ya se vino a

²³²En el mismo libro anteriormente ya citado de Callen, aparece el término *amplitud de modo normal* para referirse a *coordenada normal*.

²³³Véase artículo de Wunderlin, sobre el *principio de control*, *On the Slaving Principle* (para detalles bibliográficos, ver bibliografía). También ver la obra *Advanced Synergetics. Instability Hierarchies of Self-Organizing Systems and Devices*, de Hermann Haken (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

exponer en el capítulo 2, las características de S se pueden obtener observado directamente S o bien observando directamente los sistemas D con los que interacciona S . Esta distinción tiene una importancia fundamental en la sinérgica orientada para fundamentar la Termodinámica. En efecto, según lo que se propone en este ensayo, las variables extensivas macroscópicas de S se pueden vislumbrar en sinérgica a partir de las variables microscópicas globales de S , pero las variables intensivas macroscópicas de S (como la temperatura T) no; no obstante, pueden vislumbrarse las variables intensivas macroscópicas a partir de las variables microscópicas globales de los sistemas D que interaccionan con S . Por ejemplo, puede introducirse la temperatura empírica de un sistema S como variable global microscópicas de determinados sistemas D que interaccionan con el S dado: los termómetros.

Caracterización tanto del estado microscópico como macroscópico global a partir de las características macroscópicas más inmediatas del sistema dado

Dado que las variables macroscópicas vinculadas directamente a las percepciones de S por parte de los observadores son las inmediatas para establecer las características de un sistema S cualquiera, es natural pensar que necesariamente con estas variables (y no con otras) se construyen y derivan las variables implicadas en el sistema S objeto de estudio²³⁴. Por otra parte, tanto en un caso como en el otro las posibles variables caracterizadoras de S han de poderse derivar de alguna manera de variables microscópicas globales que abarquen buena parte de los constituyentes del sistema, pues las percepciones de los observadores, dado el tamaño de su sistema sensorial en relación a los microconstituyentes de D , necesariamente han de abarcar una cantidad macroscópica de constituyentes²³⁵. Así, tanto el conjunto final de las variables microscópicas como el de las macroscópicas que puedan corresponder a un sistema S determinado han de estar derivados a su vez de un subconjunto del conjunto de variables macroscópicas del sistema D (tanto si S es un D como si no).

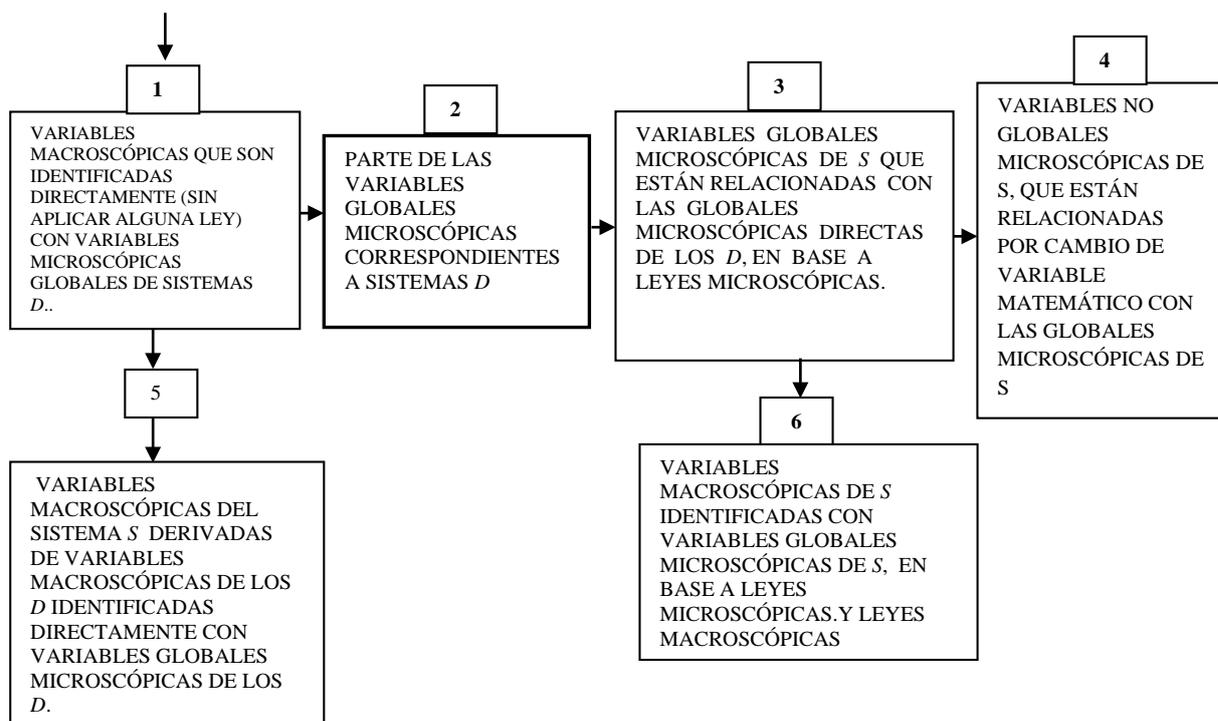
Dado todo lo anterior, se puede adelantar a través de un esquema la cadena de derivaciones (indicadas con recuadros conectados con flechas) de variables de un tipo en otro, partiendo de las variables macroscópicas que son identificadas directamente con variables microscópicas globales de sistemas D (abarcando tanto el caso en que S es un D como el que no).

En lo que respecta a la derivación que representa la flecha que conecta el recuadro 1 con el 2 (del esquema 2 de la página siguiente) están, por ejemplo, las siguientes identificaciones:

- 1) Identificación de volumen V macroscópico con volumen microscópico. Parece claro que el volumen de un sistema percibido directamente ha de ser igual al volumen ocupado por los microconstituyentes del sistema; tanto en la teoría cinética de gases como en la mecánica estadística del equilibrio es común esta identificación.
- 2) Identificación de la región ocupada por un coloide que se difunde en un líquido con la región ocupada por un conjunto de partículas brownianas que se difunden por el mismo fluido, pues es de esperar que la región percibida directamente como la ocupada por la substancia que se extiende en el fluido es la misma que ocupa el conjunto de las partículas que conforman la substancia.
- 3) Identificación de la masa del sistema macroscópico con la suma de las respectivas masas de los constituyentes, de manera que si el sistema está constituido por N partículas iguales de masa m , la masa total del sistema, desde un punto de vista microscópico, será igual a Nm .

²³⁴Esto lo expone implícitamente Callen.

²³⁵ En última instancia, es un sistema macroscópico el sistema D que pueda ser percibido por un observador.



ESQUEMA 8

- 4) Identificación de la densidad másica macroscópica $\rho = \frac{M}{V}$ con la densidad másica microscópica, la cual a su vez será igual a $\rho = \frac{Nm}{V}$, de manera que se cumple, considerando lo indicado en el anterior punto 3, $\rho = \frac{M}{V} = \frac{Nm}{V}$.
- 5) Identificación de la cantidad de movimiento de una masa de gas con la cantidad de movimiento total del sistema de partículas que componen la misma masa de gas, de manera que si el gas contiene n partículas iguales cada una con una cantidad de movimiento p , se ha de cumplir $P_{gas} = P_T = N \cdot p$, siendo P_T la cantidad de movimiento total del sistema de partículas, y P_{gas} la cantidad de movimiento del gas.
- 6) En termodinámica irreversible, la cantidad de movimiento de un sistema se concibe a partir de una función definida para cada punto \mathbf{x} : densidad volúmica de cantidad de movimiento \mathbf{p} (cantidad de movimiento por unidad de volumen). Se identifica directamente $\mathbf{p}(\mathbf{x})$ con la cantidad de movimiento del grupo de partículas de la región diferencial situada en torno a \mathbf{x} .
- 7) Identificación de la cantidad de movimiento de un gas de fonones con la cantidad de movimiento total del conjunto de fonones. Por la forma de construir el concepto de gas de fonones, un gas de fonones siempre estará confinado en una determinada región del espacio, por lo que se ha de cumplir que si el cristal correspondiente está en reposo, ha de ser nula la cantidad de movimiento total del conjunto de fonones del gas.
- 8) Identificación de la fuerza que ejerce una pared sobre un gas con la fuerza que ejerce la pared sobre el sistema de partículas del gas.
- 9) Identificación de la propia coherencia espacial óptica de un rayo de luz láser (que corresponde a la indispersión característica de los rayos láser) con la coherencia entre los fotones que conforman el rayo láser, en lo que respecta a sus propiedades electromagnéticas.

■ En lo que respecta a la conexión entre el recuadro 2) y el 3), resulta que es posible obtener idea de ciertas variables globales microscópicas a partir de lo inferido de manera directa sobre lo microscópico del sistema S , aplicando leyes consideradas válidas en la manera de vislumbrar microscópicamente el sistema S . Por ejemplo, una ley que se cumple en todos los ámbitos de la Física es que la cantidad de movimiento de un grupo de partículas es igual a la suma de sendas cantidades de movimiento de las partículas del grupo. Así, la cantidad de movimiento de un grupo de fonones es igual a la suma de sendas cantidades de movimiento de los fonones del grupo.

En relación a la conexión de 3) con 4), se indica que de lo que pueda saberse finalmente de las variables microscópicas globales del sistema S puede saberse algo en términos de las variables microscópicas no globales del sistema S , considerando los cambios de variables pertinentes. Por ejemplo, considérese el caso de un haz de partículas que incide sobre una superficie A , dado que se cumple $P = \frac{N2mv}{V}$ (donde N es el número de partículas del haz, m la masa de cada partícula, V el volumen ocupado por las partículas incidentes sobre la superficie sobre la cual se ejerce presión, y v la velocidad de cada partícula) se puede decir que la masa de una partícula del haz se puede determinar mediante la igualdad $m = \frac{PV}{2Nv}$.

En lo que respecta a la conexión de 1) con 5), de las variables macroscópicas indicadas en 1) se pasa en Termodinámica a las macroscópicas de 5). Un ejemplo que correspondería a este tipo de derivación es el de la igualdad $\rho = \frac{M}{V}$, donde ρ es la densidad másica, M la masa y V el volumen.

Una variable macroscópica de 5) puede que sea identificable directamente con variables microscópicas globales. Ahora bien, esto no implica que no pueda determinarse de otras macroscópicas también identificables con microscópicas globales, y, por tanto, determinarse estableciendo una cadena de inferencias (que depende a su vez de la validez de ciertas hipótesis que se acaben considerando). En cualquier caso, se ha de tener presente que parte del conjunto de variables macroscópicas de 5) no se puede identificar directamente, en sinérgica, con variables microscópicas globales. Por ejemplo, está el caso de la temperatura (una de las magnitudes claves de la Termodinámica), no se puede en sinérgica obtener variables microscópicas identificables con la temperatura a no ser que se introduzcan ideas heredadas de la mecánica estadísticas; ahora bien, sí es posible obtener en sinérgica un concepto de temperatura como variable global microscópica de ciertos sistemas que interacciones con el sistema dado. Así, hay variables macroscópicas que no pueden ser identificadas en sinérgicas con variables microscópicas de S observándolo directamente a no ser que

- a) se combinen las ideas de la Sinérgica con las de la mecánica estadística
- b) se estudien las variables globales microscópicas de los sistemas D que interacciones con el sistema S dado.

■ Dado que las ideas heredadas de la física estadística tienen un alcance de validez limitado (a pesar de los grandes éxitos a los que está asociada), hay entonces claramente una limitación teórica al intentar estudiar los sistemas S directamente incluso aplicando las ideas de la Sinérgica; ahora bien, como se expondrá más adelante, se propone aquí superar esta limitación estudiando las interacciones de S con los sistemas D aplicando las ideas de la Sinérgica, para deducir regularidades legaliformes en lo que respecta a variables globales macroscópicas, en combinación con las ideas epistemológicas que se aplican para la construcción teórica de las magnitudes físicas.

En lo que respecta a la conexión de 3) con 6), resulta que pueden identificarse, por una parte, variables microscópicas globales de S obtenidas indirectamente, con variables macroscópicas por otra.

Un ejemplo en relación a la combinación de identificaciones directas con leyes microscópicas es el de la identificación de la presión de un “chorro” de partículas con una variable microscópica determinada. Considérese un “chorro” de partículas de gas de igual masa m e igual velocidad constante v incidiendo perpendicularmente a una pared plana de una caja. En este caso se puede determinar la variable microscópica correspondiente a la presión del gas a partir de la densidad macroscópica, la velocidad macroscópica y el

volumen total ocupado por el “chorro”. Para ello, dado que la presión $P = \frac{F}{A}$, con A el

área de la superficie sobre la que incide el “chorro” y F la fuerza que ejerce sobre dicha superficie, se ha de determinar una expresión para F . Para ello, se aplica la 2ª ley de

Newton. Según la 2ª ley de Newton, se ha de cumplir $f_R = \frac{\Delta p_T}{\Delta t} = \frac{N\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{\Delta t} \cdot \Delta p$, siendo

f_R fuerza resultante de la pared sobre el “chorro”, Δp_T incremento de cantidad de movimiento total, Δp la variación de la cantidad de movimiento de una partícula en un choque, e Δt el tiempo transcurrido en la variación de Δp_T , es decir, el tiempo transcurrido en el total de choques con la pared de las N partículas del “chorro” de gas considerado. Por la 3ª ley de Newton, la fuerza de la pared sobre el gas ha de ser igual en módulo a la del gas sobre la pared, pero en sentido contrario, es decir, la fuerza del gas sobre la pared es

igual a $-\frac{N}{\Delta t} \Delta p$. Así, resulta que la presión del “chorro” sobre la superficie A es $P =$

$$\frac{F}{A} = -\frac{N\Delta p}{\Delta t A}$$

Considerando el punto 4) de identificaciones directas sin recurrir a ley alguna, se puede identificar la densidad del sistema ρ por $\frac{Nm}{V}$, de aquí que para el número de partículas por

unidad de volumen se cumpla $\frac{N}{V} = \frac{\rho}{m}$. Por otra parte, se puede demostrar de manera

relativamente simple que el número de partícula del haz que inciden sobre una superficie

A de la pared en un tiempo Δt es igual a $\frac{N}{V} A(v\Delta t)$, donde $v\Delta t$ es la distancia recorrida

por una de las partículas de cola del haz y A es el área sobre la que incide el “chorro”. De

aquí que se cumpla $A = \frac{V}{\Delta t \cdot v}$. Substituyendo en $P = -\frac{N\Delta p}{\Delta t A}$, A por $\frac{V}{\Delta t \cdot v}$, se deduce que

$P = -\frac{N\Delta p \Delta t}{\Delta t V} = -\frac{N\Delta p}{V}$. Por otra parte, dado que $p = mv$ (fórmula básica de la cantidad de

movimiento), se cumple que para un choque de una partícula sobre la pared $\Delta p = -mv - mv = -2mv$ (se supone que la velocidad positiva corresponde al sentido hacia la pared).

Substituyendo en $p = -\frac{N\Delta p}{V}$, Δp por $-2mv$, se obtiene $P = \frac{N2mv}{V}$. Se obtiene

finalmente una función de presión que figura como variable global microscópica, ya que figura dependiendo de variables globales microscópicas como el número de partículas N y el volumen V .

Este tipo de identificaciones entre variables microscópicas globales indirectas, y variables macroscópicas, puede realizarse en base a principios fundamentales de la física.

Un ejemplo en relación a la aplicación de principios fundamentales de la Física: es común identificar la energía total de un conjunto de constituyentes con la energía macroscópica del mismo (si no se pudiera hacer, habría un problema importante que solucionar en lo que respecta a asuntos fundamentales de la Física). Hay que advertir que esta identificación no es directa. De hecho la magnitud de energía macroscópica (o termodinámica) se concibe de manera diferente a cómo se concibe la magnitud de energía microscópica. Así, es necesario recurrir a una ley de principio para establecer la identificación. En termodinámica irreversible, la energía termodinámica de un sistema se determina a partir de una función definida para cada punto ocupado por el sistema: la densidad volúmica de energía e (energía por unidad de volumen en cada punto), que está complementada con la densidad superficial de energía.

1.4.3.6.3.2. Análisis en sinérgica de un todo conjuntado de un sistema

Al hecho de que los constituyentes pertenezcan a una estructura asociada a un todo le corresponde, necesariamente, que los constituyentes interaccionen físicamente entre sí de alguna manera, como condición necesaria para que se mantenga una determinada estructura subyacente frente a los avatares del entorno. Por otra parte, el comportamiento del todo ha de ser suficientemente rico si ha de corresponder a un sistema complejo que incluso pueda ser base de un ecosistema o de un ser vivo. De aquí que cuanto mayor sea la interacción entre las partes en correspondencia a la amplitud del espectro de posibles estados de las mismas, mayores posibilidades habrá de que se conforme una estructura globalizante de las partes con un comportamiento suficientemente rico como para que pueda considerarse base de un ecosistema o la propia biosfera.

Es decir, hay dos factores de entrada en sinérgica para considerar un sistema:

- 1) La interacción entre partes que derive en una estructura global.
- 2) La variabilidad del sistema como consecuencia de la variabilidad de las partes constituyentes.

Es decir, puede establecerse la siguiente igualdad:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Complejidad} \\ \text{de un sistema} \end{array} \right) = g \left(\left(\begin{array}{c} \text{Interacción} \\ \text{entre sus} \\ \text{partes} \end{array} \right), \left(\begin{array}{c} \text{Variabilidad} \\ \text{de las partes} \\ \text{constituyentes} \end{array} \right) \right)$$

A su vez, al considerar los dos factores que determinan la complejidad se está bajo la proyección de una idea que, en realidad, no ha acabado de estar vislumbrada de manera bien definida entre los científicos de la sinérgica, que es la de que algo “emerge” del conjunto de constituyentes como tal. Más adelante, en este escrito, se desarrollará un paso más en lo que respecta a la determinación de qué es eso que “emerge”, para llegar a lo que aquí se denomina *concepto emergente*, de tal manera que se determinará que uno de los factores a considerar para determinar la complejidad de un sistema es el número de características macroscópicas del sistema. Se verá que con este punto de vista no sólo se abarcan las ideas como las de Margaleff y similares sobre complejidad, sino que también resultará que, según el caso, un cristal puede ser más complejo que un gas, y viceversa.

La complejidad de un sistema depende de los dos factores ya señalados, de manera que la nulidad de uno de los dos implica la nulidad en el valor de la complejidad. Por ejemplo, hay sistemas donde la interacción entre constituyentes es máxima y, no obstante, no pueden considerarse complejos. Se trata de los sistemas considerados de orden máximo: las sustancias con estructura cristalina (o cristales). En estos sistemas resulta que es muy difícil un cambio en el estado de uno solo de los constituyentes, pues ello requeriría que cambiara todo el conjunto de constituyentes (lo cual implicaría, de hecho, una acción sobre el sistema de origen externo), dada la máxima interacción que hay entre ellos. Resulta entonces que en estos sistemas la variabilidad de estados de los constituyentes es

mínima y, por tanto, mínima es la variabilidad del todo constituido. Es decir, cuando la interacción es máxima, lo que equivale a decir que un cambio en un constituyente supondría un cambio en todos los demás, también ocurre que la variabilidad de estados es mínima.

Por otra parte, si la variabilidad de los estados de los constituyentes es máxima (máximo desorden, en el contexto estándar de la física estadística), la interdependencia entre los constituyentes es mínima, con lo que, en el contexto de la sinérgica, no cabe esperar en tal caso un todo constituido según una estructura de constituyentes. Cuando se presenta este caso también se habla de complejidad nula. Para que no se produzca este segundo tipo de complejidad nula no ha de ser máxima la variabilidad de los constituyentes, y una forma posible de que ello no ocurra consistiría en la presencia física de un condicionante (una ligadura) para las posibles configuraciones internas de cada uno de los subconjuntos del todo, considerado de entrada el todo como algo que “surge” del conjunto de los propios constituyentes establecidos de entrada.

Todo esto está en relación con lo que respecta a los intentos sucesivos de determinar lo que se denomina *grado de complejidad de un sistema*; por ejemplo, Margaleff²³⁶ afirmó que la complejidad de un sistema es nula tanto en el caso de máximo orden como en el caso de máximo desorden. Además, ello es compatible con el concepto de complejidad algorítmica.

Es de señalar que las leyes (o reglas legaliformes) de las interacciones entre constituyentes no han de ser necesariamente especialmente “complejas” en lo que respecta a sistemas complejos. Mediante simulaciones de ordenador se han podido determinar virtualmente sistemas muy complejos (es decir, sistemas con interacción entre constituyentes que pueden presentar un amplio espectro de posibles estados) que, no obstante, cumplen reglas de interacción entre constituyentes relativamente simples. Un caso de simulación paradigmática por ordenador corresponde al matemático J. H. Conway, que lleva por título, en español, “Vida”²³⁷. Por otra parte, se ha podido mostrar que el comportamiento emergente de un hormiguero puede determinarse considerando de partida reglas de interacción sencillas entre hormigas.

Sea un sistema S. Ocurre con frecuencia que o bien no es conocida la dinámica subyacente (es decir, microscópica) del sistema o bien la propia dinámica subyacente ha de ser corroborada a través de análisis de datos experimentales, lo cual implica actuar como si la dinámica subyacente fuese desconocida, como ocurre, por ejemplo, con la determinación de si fenómenos recurrentes atmosféricos como El Niño están relacionados o no con las erupciones solares del Sol; y paralelamente está la posibilidad de que el conocimiento de dicha dinámica no sea suficiente para determinar su comportamiento. De hecho, conocer la dinámica subyacente del sistema puede no ser suficiente en caso de que haya un exceso de variabilidad a considerar (que haga impracticable las operaciones necesarias de predicción).

Combinando los dos factores ya señalados se llega a la conclusión siguiente:

Si, por lo que fuese, S posee relativo alto grado de complejidad, un observador no podrá en principio determinar completamente su comportamiento, pero a la vez ha de ser posible en principio inferir algo del estado de un constituyente conocido el estado de cualquier otro, a pesar de que no sea posible saberlo todo sobre el estado de un constituyente a partir del conocimiento del de otro (ya que, de lo contrario, el sistema macroscópico como tal

²³⁶Ver, por ejemplo, el artículo de Ramón Margaleff, *La complejidad, cuantificada*, presente en la recopilación de artículos *Calor y movimiento*, edición española de Scientific American, 2º trimestre de 1999.

²³⁷Al respecto ver, por ejemplo, el libro, de P. W. Atkins, *La segunda ley* (para más detalles bibliográficos, ver bibliografía).

tendría complejidad inapreciable, y se estaría contrariando la suposición de que el sistema tiene un relativo alto grado de complejidad).

En sinérgica se aplica la idea (heredada de la física estadística) de que ha de ser probabilístico un conocimiento incompleto del sistema que sea debido a la variabilidad de los estados implicados. De todas maneras, dado que cuanto mayor sea la estructuración de los constituyentes mayor puede ser la complejidad de un sistema, se concluye entonces que en el caso de máxima complejidad ha de ocurrir lo siguiente: del conocimiento del estado de un solo constituyente se ha de poder inferir algo sobre el conocimiento del de cualquier otro.

La complejidad de un sistema, al igual que su variabilidad, es algo intrínseco del mismo una vez determinados los conceptos con los que se subsumen sus constituyentes; por tanto, no cabe esperar que el grado de incertidumbre sobre el sistema por desconocimiento de las leyes de su dinámica subyacente sea algo que esté relacionado con la complejidad del sistema. Ahora bien, en sinérgica se ha explotado una idea que viene implícitamente sugerida de la física estadística. Ésta consiste en que el grado de incertidumbre que queda sobre el estado de un sistema, después de conocerse las leyes de la dinámica subyacente y hacer todo lo posible para conocer el estado del sistema, está, no obstante, relacionada con la complejidad del mismo, de manera que un relativo grado de incertidumbre sobre el sistema implica un importante grado de complejidad del sistema (no obstante, una incertidumbre máxima implica, a raíz de lo que ya se ha vislumbrado, una complejidad nula). Efectivamente, si el sujeto epistémico conoce las leyes de la dinámica subyacente del sistema y, no obstante, sigue con incertidumbre sobre el sistema a pesar de hacer todo lo posible por conocerlo, es que el conjunto de constituyentes del sistema presenta un alto grado de incoherencia; por otra parte, como ya se concluyó, se cumple

$$\left(\begin{array}{l} \text{Incoherencia} \\ \text{del conjunto de} \\ \text{constituyentes} \end{array} \right) = f \left(\left(\begin{array}{l} \text{incoherencia} \\ \text{inicial} \end{array} \right), \left(\begin{array}{l} \text{variabilidad} \\ \text{de los constituyentes} \end{array} \right), \left(\begin{array}{l} \text{número de} \\ \text{constituyentes} \end{array} \right) \right),$$

esto es, la incoherencia del conjunto está relacionada con la variabilidad de los constituyentes. Así, si la incertidumbre sobre un sistema después de conocidas las reglas de su dinámica subyacente está relacionada con la incoherencia del mismo, y la incoherencia del mismo está relacionada con la variabilidad de sus constituyentes, se concluye que la incertidumbre sobre un sistema después de conocer las reglas de su dinámica subyacente está relacionada con la variabilidad de sus constituyentes, o sea, con la variabilidad del sistema. Dado que la variabilidad de un sistema está relacionada con la complejidad del mismo (como se ha indicado ya), y que la incertidumbre sobre el sistema después de conocer las reglas de su dinámica subyacente está relacionada con la variabilidad del sistema, se concluye que la incertidumbre sobre el sistema después de conocer las reglas de su dinámica subyacente está relacionada con la complejidad del sistema. Ahora bien, en el contexto estándar de la física estadística se considera que cuanto más variabilidad más incoherencia y, por tanto, más incertidumbre a pesar de conocerse las reglas de la dinámica subyacente; y viceversa, cuanto más incertidumbre, a pesar de conocerse las reglas de la dinámica subyacente, más incoherencia y, por tanto, más variabilidad. Así, si a todo sistema de relativa alta complejidad le ha de corresponder una variabilidad relativamente media, cabe esperar que el sujeto epistémico tenga una incertidumbre relativamente media una vez conocidas las reglas de la dinámica subyacente; y viceversa, si el sujeto epistémico tiene una incertidumbre relativamente media respecto del sistema, a pesar de conocer las reglas de su dinámica subyacente, cabe esperar que el sistema posea un alto grado de complejidad.

Sea un caso en que la dinámica subyacente del sistema como un todo está completamente conocida. En tal caso será posible determinar, si también se conoce el estado inicial del sistema, el comportamiento estadístico del sistema, a lo largo del tiempo, que percibiría un observador a causa de la variabilidad de los estados microscópicos en relación a su incoherencia (pues, precisamente, a causa de ésta éste no podría seguir al detalle la evolución del sistema). Esto es, las funciones estadísticas (o estadísticos) correspondientes a tales comportamientos estadísticos serían deducibles del conocimiento exhaustivo del comportamiento microscópico del sistema y de las circunstancias propias de un observador cuyo conocimiento queda afectado por la variabilidad de los estados microscópicos del sistema. Estos estadísticos objetivos son funciones de la denominada *probabilidad objetiva* (en consonancia con una concepción objetiva de probabilidad relativa a la variabilidad de los estados microscópicos de un sistema). A este tipo de probabilidad objetiva aquí es la *probabilidad objetiva respecto a la variabilidad*.

En sinérgica se mantiene implícitamente una idea heredada, una vez más, de la tradición de la física estadística. Esta idea consiste en que las *probabilidades objetivas respecto a la variabilidad* se pueden conocer, no obstante, sin necesidad de conocer completamente la dinámica subyacente del sistema y su estado inicial, siempre y cuando se disponga de una información parcial sobre la dinámica subyacente y sobre un conjunto de posibles estados iniciales que pueda incluir el auténtico estado inicial *de facto*. Esto constituye la idea general base común de lo que se denominarían *supuestos ergódicos*, es decir, supuestos basados en la idea de que si se conoce un determinado subconjunto propio de los detalles necesarios para conocer exhaustivamente el comportamiento microscópico de un sistema, se puede conocer entonces, mediante el concepto de probabilidad subjetiva, el comportamiento probabilístico-estadístico (del sistema) que se inferiría partiendo de un conocimiento exhaustivo del comportamiento microscópico del sistema.

Por otra parte, según las ideas ontológicas desarrolladas en sinérgica, debe haber una relación entre el todo concebido sin hacer referencia a los constituyentes y el conjunto de constituyentes como tal. Por tanto, si se conoce el estado macroscópico del sistema, ha de ser posible de alguna manera conocer algo de la configuración de los constituyentes (lo microscópico) más allá de lo que se sabe de entrada sobre la configuración de los constituyentes y la dinámica subyacente del sistema. Esto implica que lo que se sabe previamente sobre la dinámica y la configuración de los constituyentes puede combinarse con lo deducible sobre el conjunto de los constituyentes a partir del conocimiento macroscópico del sistema, para llegar así a conclusiones sobre lo macroscópico del sistema más allá del conocimiento del mismo tanto macroscópico como microscópico.

Las ideas de la física estadística que se combinan con las ideas propias de la sinérgica

Ahora bien, para efectuar tal inferencia no sólo están presentes las ideas ontológicas enunciadas anteriormente, pues también se han recogido ideas anteriores al advenimiento de la sinérgica desarrolladas en el transcurso de la historia de la física e incluso de la ciencia en general. En sinérgica se ha establecido una combinación entre estas ideas y las ideas ontológicas ya indicadas. Las ideas recogidas por la sinérgica ayudan en cierto sentido a suplir hasta cierto punto las deficiencias propias de la Sinérgica, dado que no hay clarificación ultimada respecta a en qué consiste ese todo referido en sinérgica (sobre esta falta de clarificación se hablará más adelante), y es tema abierto determinar en qué ha de consistir finalmente la correspondiente configuración de las partes a ese todo.

Según las ideas de la física estadística, el proceso para llegar a ampliar tanto el conocimiento macroscópico como el microscópico del sistema constaría de 7 fases:

■ Fase 1:

Considerando las leyes microscópicas del sistema, se pasa de la información macroscópica directamente perceptible (sobre los sistemas D que interaccionan con el

sistema S a estudio) al correspondiente correlato microscópico de dicha información final no estadístico concerniente a S . El desarrollo de esta fase requiere de la ejecución de aquellos pasos, de parte de los representados ya en el anterior esquema 2, por los que se obtiene información microscópica sobre el sistema S .

■ Fase 2:

Considerando la teoría de la probabilidad y estadística, junto con los conceptos microscópicos, se llega a la estadística microscópica sobre el sistema.

■ Fase 3:

Considerando las leyes microscópicas y los supuestos ergódicos se llega al conjunto ergódico de las leyes microscópicas, es decir, a un conjunto de leyes microscópicas que incluye una serie de hipótesis que en principio se supone se han de cumplir si se pretende fundamentar la aplicación de ideas ergódicas.

■ Fase 4:

Considerando la estadística microscópica, el conjunto ergódico de las leyes microscópicas, los conceptos microscópicos, y el Principio de Analogía, se llega al correlato estadístico-microscópico de conceptos y leyes microscópicas.

■ Fase 5:

Considerando el Principio de Jaynes (sección 1.4.3.6.3.2.5.), el Principio de Analogía, las leyes y conceptos macroscópicos, la estadística microscópica, el correlato entre lo estadístico-microscópico con los conceptos y leyes microscópicas, más el correlato entre lo microscópico no estadístico y lo macroscópico, se llega al correlato estadístico-microscópico de conceptos y leyes macroscópicas.

■ Fase 6:

Considerando el conjunto ergódico de las leyes microscópicas, el correlato estadístico-microscópico de los conceptos y leyes microscópicas, junto con los postulados de protoirreversibilidad (ver 1.4.3.6.3.2.6.), se llega al conjunto final de leyes microscópicas (que relacionan conceptos microscópicos) en relación a los sistemas microscópicos.

■ Fase 7:

Considerando el correlato microscópico final no estadístico de conceptos y leyes macroscópicos en lo que respecta al sistema S y el correlato estadístico-microscópico con lo macroscópico, se llega al correlato entre el ámbito microscópico y el macroscópico.

■ Fase 8:

Considerando el correlato final del ámbito microscópico con el macroscópico, el conjunto final de leyes microscópicas para sistemas macroscópicos, la información macroscópica de entrada sobre el sistema, y las leyes y conceptos macroscópicos, se llega al conjunto ampliado final de la información macroscópica del sistema.

1.4.3.6.3.2.1. El correlato microscópico final no estadístico de conceptos y leyes macroscópicas en lo que respecta al sistema S

Indicado está que este correlato se obtiene siguiendo aquellos pasos representados en el esquema 8 concernientes a la obtención de información microscópica del sistema S . Para llegar a esta información es necesario, aparte de considerar la información macroscópica de entrada sobre los sistemas D y ciertas identificaciones, considerar también tanto las leyes y conceptos microscópicos como las leyes y conceptos macroscópicos.

1.4.3.6.3.2.2. La estadística microscópica

En este subapartado se expondrán las ideas subyacentes principales en lo que respecta a la estadística microscópica, como tal, en un sistema S .

La introducción de conceptos estadísticos en la predicción de la evolución de un sistema viene a colación normalmente cuando el conjunto de las interacciones internas o externas de las partículas (en el sentido amplio del término “partícula”) es macroscópico, es decir, no puede representarse exhaustivamente *de facto*. Ahora bien, que sea

macroscópico no implica, considerando la definición de macroscópico, que no puedan realizarse predicciones de carácter probabilístico en lo que respecta a los estados microscópicos. Puede darse el caso de que un sistema sea macroscópico pero se comporte probabilísticamente de manera definida, a pesar de que exista la posibilidad de que ni esto se cumpla.

En la estadística microscópica hay varios conceptos probabilísticos implicados, y cada uno de los mismos tiene asociado un determinado tipo de experimento aleatorio. Hay un concepto probabilístico general que se aplica a todo tipo de régimen, pero también hay un concepto específico para el caso del equilibrio, además de otros conceptos probabilísticos de carácter complementario.

En general, en primer lugar están los experimentos aleatorios que consisten en esperar el resultado de la evolución, después de un período de tiempo t , de un conjunto de partículas que empieza en unas condiciones iniciales predeterminadas en ciertos aspectos microscópicos, pero no de manera exhaustiva (puesto que de entrada se trata de un sistema sujeto normalmente a un número macroscópico de interacciones). Puede que las interacciones sean sólo externas (como ocurre con un movimiento browniano típico), sólo internas (como ocurre con un gas que se expande en el vacío) o una combinación de internas con externas (como ocurre con la difusión de un gas en otro). Desde un punto de vista epistemológico, una condición necesaria de estos experimentos aleatorios es que tengan una probabilidad definida para cada posible serie de condiciones de inicio, lo cual conlleva que la dinámica subyacente sea compatible con que los mismos tengan una probabilidad definida. Incluso siendo caótica la dinámica subyacente, también cabe esperar de entrada una probabilidad definida para el experimento aleatorio.

Se ha explicado en términos generales el asunto de cómo caracterizar el estado de un sistema de partículas. Cuando se trata de partículas clásicas con masa, se considera, para cada una, una posición y una cantidad de movimiento; cuando se trata de partículas cuánticas con masa, se considera para cada una, a elegir como alternativa, una distribución de probabilidades de posición o de cantidades de movimiento o de energía, etc; si, por el contrario, se consideran partículas sin masa (como es el caso de los fotones), se considera la frecuencia o la energía, etc..

Los aspectos esenciales de la estadística microscópica quedan suficientemente reflejadas ya para el caso de partículas clásicas, por lo que básicamente el discurso se centrará en el caso clásico.

El general, el concepto probabilístico de referencia es el que está asociado a la probabilidad de que unas partículas tengan sendas posiciones \mathbf{x}_i y sendas cantidades de movimiento \mathbf{p}_i , después de un período τ . Para la función asociada a este concepto se emplea aquí la notación $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau)$, donde el subíndice i es la variable para indicar las partículas presentes ordenadas de 1 a N (con N número total de partículas), y donde f es una función cuyo dominio son las instantes τ junto con las respectivas posiciones y cantidades de movimiento de las partículas

Para explicar casos concretos de experimentos aleatorios de probabilidad definida para sistemas con conjuntos macroscópicos de interacciones, se empezará considerando uno de tipo teórico. Éste consiste en determinar la distancia recorrida por una partícula de un gas después de un choque con otra hasta volver a chocar con una tercera. Para cada distancia posible recorrida entre choque y choque (recorrido libre de una partícula) hay una probabilidad definida en principio. Se puede hablar así de recorrido libre medio de las partículas de un gas. Al período de tiempo transcurrido entre dos choques se le denomina tiempo de colisión. En este caso, sólo hay un objeto en el experimento aleatorio. La condición inicial corresponde a una situación en la que el objeto (la partícula considerada) sale de haber efectuado un choque con una partícula; al cabo de un tiempo la partícula

considerada vuelve a chocar con otra. Así, la función probabilística a considerar es $f(d)$, donde d es la distancia recorrida entre choque y choque. Teóricamente, $f(d)$ puede calcularse a partir de $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$, es decir, a partir de la función de probabilidad de que después de un choque la partícula considerada esté, para un instante τ , en la posición \mathbf{x} con la cantidad de movimiento \mathbf{p} .

En el plano experimental, uno de los primeros experimentos aleatorios que se pusieron en práctica en física estadística corresponde al movimiento browniano (por Jean Perrin y colaboradores). Para estudiar el movimiento browniano (en el que cada partícula del sistema está sujeto a un número macroscópico de interacciones externas), Jean Perrin dejaba libre una sola partícula desde un punto prefijado inmerso en un líquido, y a continuación dejaba que se moviera, para seguidamente medir su distancia recorrida al cabo de un tiempo prefijado t ; una vez realizado este ensayo, lo establecía con otra partícula similar para volver a medir el desplazamiento realizado en el mismo período de tiempo t . Repitiendo una y otra vez dicho experimento, determinaba la estadística correspondiente a la evolución del movimiento browniano de una sola partícula. Así, si después de 100 ensayos resultaba que 10 partículas se desplazaban 10 cm para $t = 4$ s, la probabilidad $f(10,4)$ de que una partícula se desplazase 10 cm en 4 s es $10/100 = 0,1$. A pesar de que se identifica frecuencia relativa con probabilidad, no hay que presuponer equiprobabilidad para cada uno de los sucesos asociados al tipo de experimento aleatorio considerado.

De esta estadística extraía Jean Perrin conclusiones respecto a la evolución de un conjunto de partículas consistente en un coloide inmerso en un líquido, pero bajo la suposición implícita de que entre las partículas del coloide no hay interacciones. Con esta suposición podía establecerse cómo se comportaría estadísticamente un coloide a partir del comportamiento estadístico de cada una de sus partículas.

Otro caso importante de sistema con interacciones básicamente externas es el de la moderación de la energía de neutrones absorbidos por una sustancia. Si en una sustancia se mueve un neutrón rápido, entonces, gracias a las colisiones del neutrón con los núcleos que poseen energía térmica (tales núcleos pueden considerarse inmóviles), ocurre la moderación del neutrón²³⁸.

En general, tanto experimentalmente como teóricamente es relativamente simple determinar $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$. De hecho, en general se tiende a determinar las probabilidades asociadas a los diferentes experimentos aleatorios a partir de $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$.

Usualmente, para las situaciones de equilibrio, la estadística microscópica se plantea de otra manera. La idea ahora es considerar una colección infinita de sistemas similares al sistema en cuyos aspectos macroscópicos específicos uno está interesado. Uno podría, por ejemplo, considerar un gas con una energía interna determinada de sus moléculas y encerrado en un contenedor de tamaño estipulado. Entonces, virtualmente se establece una colección en la que sus miembros tienen todos la misma energía interna que el gas dado, y están encerrados en contenedores del mismo tamaño, pero en la que cada uno de sus

²³⁸Precisamente, en cada colisión del neutrón con el núcleo, el primero pierde, por término medio, una energía igual a $\frac{m}{M} \varepsilon$, donde m y ε son la masa y la energía del neutrón, y M es la masa del núcleo de la sustancia. Para describir el proceso de la moderación es necesario introducir la probabilidad $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ de que un neutrón cualquiera esté en \mathbf{x} con una cantidad de movimiento \mathbf{p} para un instante τ , y establecer una ecuación para determinar esta función. Si no se considera, para conseguir una simplicidad suficiente, la captura de neutrones por los núcleos de la sustancia, se puede decir que la variación temporal de la función $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ depende de cómo varía, para cada tipo de neutrón establecido por un determinado valor de su energía ε , de ε , de su cantidad de movimiento después de cada choque, y también de cómo varía la función $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ con respecto a \mathbf{x} .

miembros posee una condición microscópica de sus microcomponentes diferente. Esto es, uno considera muestras del gas con características macroscópicas constantes, pero donde se actualizan todas y cada una de las posibles posiciones y momentos individuales de sus moléculas.

A continuación se asigna una cierta distribución natural de probabilidades a estas condiciones macroscópicas, de forma tal que el estado microscópico de un caso situado en una serie específica de dichos estados tenga probabilidad definida. La distribución elegida se deduce aplicando un principio de indiferencia o simetría. Se puede probar que la distribución de probabilidades específica no cambia en el tiempo. Esto es, mientras cada gas en la colección (o colectivo) sufrirá un cambio de estado microscópico, el número total de sistemas con sus estados en una región dada permanecerá constante, aun cuando los estados de algunos sistemas abandonen esta región y los estados de otros sistemas entren en la región. A este tipo de medida de probabilidad microscópica aplicada para las situaciones de equilibrio Lawrence Sklar la denomina *medida estándar de probabilidad*.

Se identifican los observables macroscópicos (como la presión) con promedios de una función de los microestados del sistema, donde los promedios se calculan utilizando la distribución de probabilidades en cuestión.

Gibbs desarrolló conjuntos –normalmente denominados colectivos (esto es, distribuciones de probabilidad sobre microestados del sistema)- no solamente apropiados para sistemas energéticamente aislados, sino también para los casos importantes de sistemas mantenidos en contacto energético con una fuente de calor a temperatura constante y de sistemas que pueden intercambiar moléculas con una fuente exterior.

Para las situaciones de equilibrio, al menos en el contexto teórico, se considera que la probabilidad de encontrar el sistema en una cierta región R del espacio de fases es proporcional al tiempo que el mismo se encuentre en R . Con este concepto de probabilidad se llega al concepto de valor medio temporal de una magnitud microscópica. Así, si A es una magnitud microscópica concerniente a un sistema S , el valor medio temporal de A será igual a $\int f(\{x_i(\tau)\}, \{p_i(\tau)\})A(\tau)d\tau$, donde i varía desde 1 hasta N (siendo N el número total de partículas), y τ varía abarcando un período de tiempo T en el que el sistema está en situación de equilibrio.

Es de señalar que la concepción de *medida estándar de probabilidad* de un estado físico de un sistema macroscópico es uno de los elementos resultado, en el fondo, de intentar establecer un experimento aleatorio concerniente a un concepto de probabilidad objetiva cuya medida coincida con la de un concepto de probabilidad como medida del grado de certeza de una inferencia inductiva para concluir cuál es el estado físico de un sistema (establecida a partir del conocimiento de la estructura de sucesos físicos de un sistema macroscópico). Que este propósito tenga o no éxito es importante, porque su éxito permitiría asociar a medidas de probabilidad subjetivas (o *a priori* o *estructurales*), en lo concerniente a los estados físicos de los sistemas macroscópicos, experimentos aleatorios reproducibles físicamente (al menos en teoría).

También puede ocurrir, como tercero y último tipo de caso, que en el sistema de partículas haya interacciones externas e internas, como ocurre en el caso de la difusión de un gas en otro. Ahora habrá que pensar que la variación temporal de $n(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i, t)$ depende de las colisiones que producibles entre las partículas del sistema, y también de las colisiones entre las partículas del sistema con las partículas de la sustancia por la que se propaga.

En los tres tipos de casos expuestos en se produce lo que se denomina irreversibilidad, algo de lo que se expondrán más detalles en las secciones 1.4.3.6.3.2.4. y 1.4.3.6.3.2.6.

1.4.3.6.3.2.3. El conjunto ergódico de las leyes microscópicas

Como ya se indicó al principio de la sección 1.4.3.6.3.2., en la tradición de la física estadística, y también en la sinérgica, se considera que las probabilidades objetivas

respecto a la variabilidad del sistema pueden conocerse, no obstante, sin conocer completamente la dinámica subyacente del sistema y su estado inicial, siempre y cuando se disponga de cierta información parcial sobre la dinámica subyacente y sobre un conjunto de posibles estados iniciales que pueda incluir el auténtico estado inicial *de facto*. Esta suposición requiere de ulterior justificación. Tradicionalmente, en lo que respecta a situaciones de equilibrio, se ha recurrido, para ello, a ampliar el conjunto de leyes microscópicas con la introducción de la denominada *hipótesis ergódica* (ya enunciado aquí en una nota a pie de página), pero actualmente se sabe que no es cierta. En substitución de la *hipótesis ergódica* se ha enunciado y demostrado el *teorema ergódico*. No obstante, el *teorema ergódico* se cumple bajo una serie de condiciones específicas, y habría que averiguar si el conjunto de sistemas macroscópicos es igual al conjunto de sistemas que satisfacen las condiciones del *teorema ergódico*, o al menos averiguar si el conjunto de sistemas termodinámicos es igual al de sistemas que satisfacen dichas condiciones. Además, faltaría ver si porque un conjunto de condiciones iniciales tiene probabilidad cero en la medida estándar ha de ocurrir que dichas condiciones iniciales son realmente muy poco frecuentes. En cualquier caso, se sabe actualmente que sí hay sistemas importantes en consonancia con el *teorema ergódico*, el más importante de los cuales es el sistema idealizado consistente en un conjunto de esferas rígidas perfectas en una caja. No obstante, a pesar de la importancia de este sistema idealizado, no hay que olvidar que las moléculas de un gas real no son esferas rígidas perfectas que permanecen sin interactuar a distancia unas con las otras o con las paredes del contenedor hasta que se produce la colisión.

1.4.3.6.3.2.4. El correlato estadístico-microscópico de los conceptos y leyes microscópicas

El correlato estadístico-microscópico de los conceptos y leyes microscópicas no consiste en identificaciones rigurosamente lícitas, aunque sí válidas en un margen de condiciones que no siempre están precisadas con exactitud. Así, en la mayoría de los casos, las identificaciones de esta índole dan lugar a leyes microscópicas no siempre válidas pero que pueden servir para realizar predicciones en un margen temporal que puede ser relativamente muy dilatado.

En general, $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ es proporcional al número de partículas con posición \mathbf{x} y cantidad de movimiento \mathbf{p} , para el período de tiempo τ . Es natural llegar a esta conclusión, puesto que cabe esperar que cuanto más partículas posean de hecho una determinadas características más probable será que una determinada partícula posea esas características y no otras. Así, se cumple $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau) = \frac{n(x, p, \tau)}{K}$, donde $n(x, p, t)$ es el número de partículas que de hecho tienen una posición \mathbf{x} y una cantidad de movimiento \mathbf{p} , y donde K es una constante de normalización. De la misma manera que se puede decir $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau) = \frac{n(x, p, \tau)}{K}$

puede decirse, en lo que respecta a fonones, que $f(x, k, \tau) = \frac{n(\mathbf{x}, \mathbf{k}, \tau)}{K'}$ (donde $n(x, k, \tau)$ es el número de fonones con posición \mathbf{x} y vector de onda \mathbf{k} , para el período de tiempo τ , y K' una constante de normalización). Dado que se han de cumplir las igualdades $\int f(x, p, \tau) dx dp = 1$ y $\int n(x, p, \tau) dx dp = N$, se obtiene que $K = N$; de manera similar se obtiene que $K' = N'$ (con N' siendo el número total de fonones).

Considerando la energía cinética media por partícula material es igual a $\frac{1}{2m} \int f(x, p, \tau) p^2 dx dp$, se concluye, considerando también lo anterior, que

$\bar{E}_C = \frac{1}{2mN} \int n(x, p, \tau) p^2 dx dp$. En caso de que el sistema de partículas no pueda

considerarse un *continuum*, $\bar{E}_C = \frac{1}{2m} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} p_i^2}{N}$.

Sea $f(x_1, \tau)$ la probabilidad de que la partícula 1 esté en x_1 para un instante τ , sea $f(x_2, \tau)$ la probabilidad de que la partícula 2 esté en x_2 para un instante τ ; entonces, puede plantearse que la probabilidad $g(x_1, x_2, \tau)$ de que las dos partículas estén en x_1 y x_2 respectivamente (puede ocurrir que $x_1 = x_2$), para el instante τ , sea igual a

$$f(x_1, \tau) \cdot f(x_2, \tau)$$

Esta suposición cabe aplicarla para casos en que las partículas estén suficientemente alejadas como para que no existan interacciones o choques entre ellas. Generalizando, para un coloide de N partículas independientes entre sí, $g(x_1, \dots, x_N, t) = \prod_{i=1}^{i=N} f(x_i, t)$

En el caso de un sistema con sólo interacciones internas por choque de dos partículas, como ocurre con un gas poco denso que ocupa parcialmente una caja, cabe pensar que las partículas son independientes las unas de las otras excepto en lo concerniente a los posibles choques entre ellas (choques que serían de dos en dos en caso de poca densidad). Este caso es importante desde un punto de vista teórico puesto que constituye una de las idealizaciones más estudiadas para explicar racionalmente los típicos procesos reales de sistemas adiabáticos que irreversiblemente pasan de una situación de no equilibrio (pero derivada de un equilibrio A) a otra de equilibrio B en la que, al menos aparentemente, queda definitivamente invariable el sistema mientras no se produzca algún tipo de intervención externa. Para estudiar este caso interesa conocer, desde un punto de vista estadístico-microscópico, la función $f(\{x_i\}, \{p_i\}, \tau)$ a partir de la determinación de las funciones $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ que típicamente corresponden a un sistema macroscópico, pues, en general, conocer $f(\{x_i\}, \{p_i\}, \tau)$ es algo menos directo que conocer $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$. Ahora bien, dado que en principio cabe esperar interacciones entre las partículas (ya sea por colisiones o fuerzas a distancia), cabe esperar en principio una relación relativamente compleja entre $f(\{x_i\}, \{p_i\}, \tau)$ y $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$. Para el caso de determinar $f(\{x_1, x_2\}, \{p_1, p_2\}, \tau)$, para dos partículas, se ha de considerar una función de interacción $g(x_1, x_2, p_1, p_2, t)$ para dos partículas cualesquiera, de manera que

$f(\{x_1, x_2\}, \{p_1, p_2\}, \tau) = f(x_1, p_1, \tau) \cdot f(x_2, p_2, \tau) + g(x_1, x_2, p_1, p_2, \tau)$. Para determinar $f(\{x_1, x_2, x_3\}, \{p_1, p_2, p_3\}, \tau)$ hay que considerar también una función de interacción $h(x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3, \tau)$ para tres partículas cualesquiera, aparte de considerar las funciones f y g , de manera que se cumple

$f(\{x_1, x_2, x_3\}, \{p_1, p_2, p_3\}, \tau) = f(x_1, p_1, \tau) \cdot f(x_2, p_2, \tau) \cdot f(x_3, p_3, \tau) + f(x_1, p_1, \tau) \cdot g(x_2, x_3, p_2, p_3, \tau) + f(x_2, p_2, \tau) \cdot g(x_1, x_3, p_1, p_3, \tau) + f(x_3, p_3, \tau) \cdot g(x_1, x_2, p_1, p_2, \tau) + h(x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3, \tau)$. En el caso de un gas muy poco denso puede suponerse con aproximación suficiente que las funciones de interacción son nulas de manera que $f(\{x_1, \dots, x_N\}, \{p_1, \dots, p_N\}, \tau) = \prod_{i=1}^{i=N} f(x_i, p_i, \tau)$. En

cualquier caso, se llega a la conclusión de que para determinar cómo varía $f(\{x_1, \dots, x_N\}, \{p_1, \dots, p_N\}, \tau)$ con el tiempo hay que averiguar cómo varía $f(x, p, \tau)$ con el tiempo.

Para averiguar cómo varía con el tiempo $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$, en el caso de un gas muy poco denso (o cualquier sistema de partículas con muy pocas partículas por unidad de volumen), es común considerar que ésta sólo puede variar por el acaecimiento de colisiones entre la partícula considerada y las otras. Entonces, en una primera aproximación en la que se

suponga que las interacciones a distancia son desdeñables, cabe pensar que se cumpla, para un determinado instante t en el que no haya choque entre las partículas con velocidad v_1 y las de velocidad v_2 , $ll(v_1, v_2, t) = f(v_1, t) \cdot f(v_2, t)$, siendo $ll(v_1, v_2, t)$ la probabilidad de que haya una partícula con velocidad v_1 y otra con velocidad v_2 , $f(v_1, t)$ la probabilidad de que haya una partícula con velocidad v_1 , y $f(v_2, t)$ la probabilidad de que haya una partícula con velocidad v_2 .

También puede ocurrir que en el sistema de partículas haya interacciones externas e internas, como ocurre en el caso de la difusión de un gas en otro. Ahora habrá que pensar que la variación temporal de $f(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i, t)$ depende de las colisiones que puedan producirse entre las partículas del sistema y también de las colisiones entre las partículas del sistema con las partículas de la sustancia por la que se propaga.

En los anteriores casos expuestos se produce lo que se denomina irreversibilidad. La irreversibilidad estadístico-microscópica consiste en lo siguiente, en los términos introducidos:

Desde un punto de vista estadístico-microscópico, hay establecida una interpretación de lo que es un proceso irreversible. Se considera que un proceso irreversible cumple la siguiente propiedad establecida en términos estadístico-microscópicos:

Si se considera un instante inicial $\tau_0 < \tau_r$ (donde τ_r es el “tiempo de relajación”, es decir, el tiempo que tarda el sistema en llegar a la nueva situación de equilibrio, entonces, para dos instantes τ_1 y τ_2 tales que $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_r$ y $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau_1) \neq f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau_2)$ (donde normalmente las funciones $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau)$ son determinadas a partir de sendas funciones $f_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ en lo que respecta a las diferentes partículas indicadas con el subíndice i), entonces $\exists \tau$ tal que $\tau > \tau_r$ y $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau) = f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau_1)$.

Esta propiedad corresponde a un proceso irreversible si se admite que el proceso puede caracterizarse realmente con funciones $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau)$.

■ Por otra parte, se interpreta desde un punto de vista estadístico-microscópico que en las situaciones de equilibrio se cumplen las siguientes propiedades:

- Para todo par (τ_1, τ_2) tal que $\tau_1 > \tau_r$ y $\tau_2 > \tau_r$, $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau_1) = f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau_2)$
- Si $\tau_0 > \tau_r$ y $\tau > \tau_0$, $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau)$ no depende de τ_0 .

Estas dos propiedades corresponden a una situación de equilibrio.

■ Es de notar que la condición *b*) es incompatible con la condición asociada a un proceso irreversible. En efecto, si la función $f(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}, \tau)$ ha de ser analítica y continua, la condición *b*) (como condición asociada a situaciones de equilibrio) no se puede aceptar a no ser que se acepte que para períodos τ tales que $\tau > \tau_r$ el proceso no es irreversible.

En lo que respecta a los supuestos ergódicos, tanto para los sistemas en equilibrio que estén en consonancia con la hipótesis ergódica como para los que cumplan las condiciones del teorema ergódico ocurre que resulta equivalente aplicar un concepto de probabilidad subjetiva, que abarque toda la región del espacio de fases que cumpla con las ligaduras macroscópicas implicadas en la consideración del sistema por parte del sujeto epistémico, como aplicar un concepto de probabilidad objetiva en lo que respecta a la dinámica subyacente del sistema bajo las ligaduras macroscópicas que establezca el mismo sujeto epistémico. Así, el espacio de sucesos a tomar puede ser tomado *a priori* según los supuestos ergódicos.

También, según los supuestos ergódicos, puede considerarse que, en la situación de equilibrio, el tiempo que pase el sistema por una determinada región R del espacio de fases es proporcional a la probabilidad, en la medida estándar, de que el sistema se encuentre en dicha región R . Esto implica que pueda identificarse la media temporal de

una magnitud global microscópica, durante la evolución del sistema en la situación de equilibrio, con la media de la misma según la medida estándar de probabilidad.

En general, puede ampliarse el correlato indicado entre lo estadístico-microscópico y los conceptos y leyes microscópicos en base a un Principio de Analogía detallado en el siguiente apartado, porque es en lo que respecta al correlato entre lo estadístico-microscópico y lo macroscópico donde este principio adquiere una especial importancia.

1.4.3.6.3.2.5. El correlato estadístico-microscópico de los conceptos y leyes macroscópicos

Un ejemplo fundamental de correlato entre lo macroscópico y lo estadístico-microscópico es el de la energía macroscópica o termodinámica del equilibrio identificada con la energía microscópica media establecida aplicando un supuesto ergódico que permita aplicar una medida estándar de probabilidad subjetiva. En este caso se aplica de por medio el Principio de Jaynes. El *principio de Jaynes* puede enunciarse así:

“Si resultara que un macrofenómeno fuera reproducible, se seguiría entonces que todos los detalles microscópicos que no están bajo control experimental deben ser irrelevantes para la comprensión o predicción correspondiente”²³⁹

Admitiendo el *principio de Jaynes* se incluye que no es necesario conocer al detalle la configuración microscópica para poder establecer la correspondencia entre lo macroscópico y lo microscópico; también se da una idea con dicho principio de los aspectos microscópicos que no han de considerarse a la hora de establecer la correspondencia entre lo microscópico y lo macroscópico, lo cual supone una guía para determinar lo que ha de conocerse del ámbito microscópico para poder aplicar un supuesto ergódico.

Comentario similar puede establecerse en lo que respecta a la identificación de la presión termodinámica (la medida con un barómetro) del equilibrio con la presión medida microscópica, como fuerza de las moléculas por unidad de área, en la medida estándar de probabilidad.

Este método para calcular los valores termodinámicos de equilibrio identificándolos con “promedios de fases” sobre una colectivo de sistemas sujetos todos ellos a las mismas ligaduras macroscópicas, fue formalizado y generalizado por J. Gibbs.

Existen métodos alternativos al acabado de explicar para identificar una magnitud macroscópica con una variable del contexto estadístico-microscópico. Por ejemplo, puede utilizarse el concepto general probabilístico, que ya se expuso en la sección 1.4.3.6.3.2.2. sobre estadística microscópica, para una identificación de la presión barométrica con una variable estadístico-microscópica en el contexto de la teoría cinética de gases. En este contexto, para el comportamiento de una columna de mercurio de un barómetro respecta a la altura de su superficie libre en el espacio ocupado por los átomos de Hg, corresponde una de las variables estadístico-microscópicas del sistema S cuando éste es un gas ideal no considerado como sistema D: se trata de $\frac{1}{3}\overline{\rho v^2}$ (es decir, la presión barométrica de un gas ideal es igual al producto de la densidad del gas (como masa de partículas por unidad de volumen) por el promedio global del cuadrado de las velocidades de las partículas del gas, dividido por 3).

Si se combina el principio de analogía con el de Jaynes y con un *supuesto ergódico generalizado*, puede entonces plantearse lo que sigue.

Extendiendo una serie de consideraciones de Boltzmann enmarcadas en la teoría cinética, puede argumentarse que existe para todo sistema una función H microscópica

²³⁹Enunciado del *principio de Jaynes* extraído del artículo de Wunderlin sobre el *principio de control* (ver bibliografía).

matemáticamente análoga a la entropía S termodinámica clausiana. Se trata de la función $H = -k_B \cdot \sum_{i=1}^{i=n} p_i \cdot \ln p_i$, donde k_B es una constante (la constante de Boltzmann), p_i la probabilidad (subjética de hecho) de un posible estado microscópico i del sistema y n el número de estados microscópicos posibles *a priori* (en el contexto de la probabilidad subjética) que puede presentar el sistema en relación a los valores macroscópicos que puedan considerarse predeterminados de entrada de alguna manera (el hecho de que se apliquen consideraciones probabilísticas subjéticas forma parte de la aplicación de un *supuesto ergódico generalizado*). Como ya se empezó a vislumbrar con Boltzmann, en la evolución de un sistema hacia el equilibrio termodinámico se cumple $\frac{dH}{dt} \geq 0$ ²⁴⁰, algo que también ocurre con la función S de entropía termodinámica; además, resulta que tanto H como S son extensivas en relación a un mismo sistema cualquiera. Dada esta analogía matemática entre H y S , la mayoría de autores han identificado de entrada la entropía S con la función H (considerándose entonces H el correlato microscópico de S). Por otra parte, considerando el planteamiento termodinámico gibbsiano de la entropía termodinámica, resulta que el valor de la función H ha de corresponder a un máximo en cada situación de equilibrio.

Sea el caso de un sistema en equilibrio con un baño térmico a una temperatura T . Este sistema no tiene un valor determinado de energía microscópica (debido a que interacciona con el baño térmico indicado), pero puede decirse en principio que su energía varía macroscópicamente muy poco en torno a un valor determinado que se suele identificar como un valor medio de energía microscópica del sistema. Considerando el *Principio de Jaynes*, a efectos macroscópicos en principio puede identificarse ese “valor medio” con la propia energía macroscópica del sistema.

Así, si la entropía termodinámica S ha de tener un valor máximo para un sistema en equilibrio termodinámico con un baño térmico a temperatura T , de manera que a la vez se cumpla $\sum_{i=1}^{i=n} p_i \cdot E_i = E$ (con E la energía macroscópica del sistema), matemáticamente se llega a la conclusión de que p_i (probabilidad subjética) en la situación de equilibrio es proporcional a $e^{-\beta E_i}$, donde β es una constante global del sistema y E_i la energía microscópica del sistema correspondiente al estado i del conjunto de estados posibles determinado *a priori* aplicando un *supuesto ergódico* (suponiendo además que pueda considerarse como discreto el conjunto de los posibles estados microscópicos del sistema considerado).

Para averiguar cuál es el “significado” macroscópico de la constante β se recurre a la igualdad gibbsiana macroscópica $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$ ya que, para un sistema en equilibrio con un baño térmico, la temperatura ha de ser la misma que la del baño térmico. Dado esto, se concluye que $\beta = \frac{1}{kT}$, siendo T la temperatura común del sistema y del baño térmico.

²⁴⁰Que se cumpla $\frac{dH}{dt} \geq 0$ para un sistema que evoluciona hacia el equilibrio termodinámico es lo que se denominaría *teorema H extendido*. Este teorema está introducido en su versión primigenia, correspondiente al contexto de la teoría cinética, en el libro *Physics and chance*, de Lawrence Sklar (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

Por otra parte, como ya ha sido indicado, T es proporcional a la energía cinética media de las moléculas. Así, resulta que β es inversamente proporcional a la energía cinética media de las moléculas.

Desde un punto de vista meramente microscópico-probabilista puede determinarse que la constante de normalización Z de la función de distribución de probabilidad de estados microscópicos del sistema, en el caso de un sistema en equilibrio termodinámico con un baño térmico a temperatura T , cumple la igualdad $Z = \sum_r e^{-\frac{1}{kT}E_r}$; a esta función se le

denomina, en contexto de la media estándar de probabilidad para el equilibrio, *función de partición para una colectividad canónica*. Así, finalmente se cumple la siguiente igualdad correspondiente a cada uno de los posibles estados microscópicos de un sistema en equilibrio con un baño térmico:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_i}}{Z}$$

Combinando las igualdades $p_i = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_i}}{Z}$, $S = -k \cdot \sum_{i=1}^{i=n} p_i \cdot \ln p_i$ y $\sum_{i=1}^{i=n} p_i \cdot E_i = E$, se obtiene

$$S = k \cdot \ln Z + \frac{1}{T} E$$

A la hora de determinar todo el correlato macroscópico de toda la información microscópica sobre el sistema que se puede acumular, se consideran una vez más todas las igualdades de correlación entre magnitudes macroscópicas y microscópicas.

Hasta aquí se ha explicado *grosso modo* cómo se establece la identificación de lo macroscópico de un sistema con lo estadístico-microscópico, aplicando el *principio de analogía*, el *de Jaynes* y *supuestos ergódicos*. No obstante, se plantea a continuación que estos principios aplicados se han de justificar de hecho a pesar de que su aplicación haya dado buenos frutos (el hecho de que la aplicación de estos principios haya dado lugar a ciertas predicciones corroboradas experimentalmente no implica necesariamente que se cumplan en general para todos los casos físicamente posibles); es importante observar que tanto la aplicación del *Principio de Analogía*²⁴¹ como los *supuestos ergódicos*²⁴² están heredadas de la tradición de la física estadística, y paralelamente ocurre que el *principio de Jaynes* no deja de ser una generalización de ideas epistemológicas, ya presentes antes de la sinérgica, concernientes a la propia concepción fundamental de la ciencia (en el sentido epistemológico, el *principio de Jaynes* pertenece a una categoría que incluso abarca el propio Principio de Conservación de la Energía).

Dado lo anterior, resulta que la combinación de la sinérgica con la mecánica estadística para determinar el *status* y evolución de un sistema macroscópico S no deja de

²⁴¹Incluso en caso de que pueda hablarse de una determinada configuración de partes (o constituyentes) correspondiente a un todo, habría que constatar si realmente ha de existir algún tipo de analogía entre las leyes del comportamiento del todo sin considerar sus partes y las leyes del comportamiento de la correspondiente configuración de partes. Así, a falta de un fundamento claro al respecto, es una cuestión de aplicar la metodología, relativamente primaria, del ensayo y error, el corroborar que el cumplimiento del susodicho principio de analogía es algo que contribuye a determinar aseveraciones legítimas sobre el sistema.

²⁴²Actualmente están refutadas las denominadas versiones fuertes de la *hipótesis ergódica*, aunque se considere que se puedan mantener según el caso versiones débiles de la misma. Esto queda constatado en *Physics and chance* de Lawrence Sklar.

heredar problemas teóricos que ya estaban presentes en la tradición de la física estadística. Acudir a la interpretación de la mecánica estadística según las ideas de Jaynes²⁴³ ha sido una vía de escape para superar dicha problemática en el contexto de la teoría de la información. Ahora bien, es discutible, como se comentará a continuación, que efectivamente se haya superado dicha situación.

La entropía de Shannon resulta ser matemáticamente análoga a la entropía de Boltzmann-Planck de la mecánica estadística; dado que, a su vez, la entropía de Boltzmann-Planck es análoga matemáticamente a la entropía termodinámica (al menos en principio), resulta que la entropía de Shannon puede considerarse, de entrada, análoga a la entropía termodinámica. Esto lleva, por una parte, a la idea de que la entropía de Boltzmann-Planck puede interpretarse como una medida de la desinformación que un observador macroscópico tiene sobre el conjunto de posibles estados microscópicos que *a priori* puede presentar el sistema; por otra parte, dada la analogía presente entre la entropía de Shannon y la entropía termodinámica, lleva a la idea de que la desinformación que se pueda tener sobre los detalles microscópicos de un sistema se puede medir físicamente aparte de poderse determinar teóricamente *a priori*. Además, en base a esta misma idea se considera la entropía de Shannon como lo esencial del correlato microscópico de la entropía termodinámica, dado que entre la función de la entropía de Shannon y la función de la entropía termodinámica hay ciertas analogías.

Los autores más relevantes de la sinérgica abogan por la interpretación de que la entropía mecánico-estadística de Boltzmann-Planck y la entropía termodinámica son diferentes tipos “equivalentes” de medidas de la desinformación sobre los aspectos microscópicos de un sistema. Desde que el propio Jaynes introdujera dicha interpretación, la misma se ha ido presentando como algo con lo que se supera el problema de la justificación teórica de los *supuestos ergódicos*. Para justificar ello se observa lo siguiente:

Si la entropía de Boltzmann-Planck es una medida de la desinformación microscópica de un observador macroscópico sobre el sistema, no se trata entonces de una magnitud asociada intrínsecamente al propio comportamiento microscópico del sistema; por tanto, en el fondo no tiene sentido preocuparse por si las probabilidades subjetivas asignadas a los diferentes estados microscópicos posibles coinciden o no con las objetivas correspondientes, es decir, no tiene sentido plantearse si es verdadero o falso un determinado *supuesto ergódico* que se aplique.

Este argumento adolece de varios problemas. Por una parte, está el hecho de que, sea como sea, la entropía de Boltzmann-Planck es algo obtenido por analogía entre la entropía termodinámica y una función estadística cuyo dominio son estados microscópicos, pero los principios de analogía requieren de ulterior justificación. Ciertos autores justifican la analogía porque ha dado buenos frutos la extensión de la misma consistente en identificar la entropía Boltzmann-Planck como un caso de entropía de Shannon, interpretándose finalmente que si los sistemas termodinámicos tienden a tener máxima entropía Boltzmann-Planck es porque, en general, los sistemas tienden a tener máxima entropía de Shannon (una vez fijado un conjunto de ligaduras que ha de “obedecer” el sistema dado). Esta supuesta tendencia a máxima entropía de Shannon se denomina Principio del MaxEnt²⁴⁴. A pesar de que *a priori* resulta chocante que precisamente los sistemas tiendan

²⁴³Al respecto ver el famoso artículo, de Jaynes, que lleva por título “Information Theory and Statistical Mechanics”, publicado en 1957.

²⁴⁴Para más detalles sobre el Principio del MaxEnt, ver, por ejemplo, Solé, R. V., Manrubia, S. C., *Orden y caos en sistemas complejos*, edicions UPC, Barcelona, 1993.

a generar máxima desinformación a los sujetos epistémicos, Wagensberg justificó ello con las siguientes palabras:

“Los principios no se demuestran sino que se aceptan, y su viabilidad y vigencia viene avalada por la bondad de los resultados obtenidos. En el caso que nos ocupa hay que decir que la aplicación del MaxEnt ha triunfado en un sinnúmero de dominios distintos, desde el tratamiento de imágenes (separar lo que es ruido de lo que es señal en una imagen) hasta el estudio de las intrincadas redes de energía que se establecen entre los distintos niveles tróficos de un lago o la creación de complejos agregados fractales.”²⁴⁵

Por otra parte, al decirse que la entropía termodinámica es una medida de la desinformación microscópica de un sistema porque, a fin de cuentas, es la entropía de Shannon en el contexto del comportamiento físico de un sistema, se está diciendo implícitamente que es posible determinar *a priori* nuestra cantidad de desconocimiento sobre un sistema físico sin recurrir a descubrir exhaustivamente su física microscópica. Es decir, con esto se está diciendo en el fondo que no es necesario conocer por completo *a posteriori* un sistema para saber la cantidad de información que falta conocer de él, con la condición de que de él se sepa la parte macroscópica de lo que hay que saber; pero, necesariamente, para saber la cantidad de lo que falta conocer sobre un sistema físico es necesario pasar previamente por completar el conocimiento sobre el mismo, a no ser que ciertos aspectos de lo que se denomina “mundo externo” puedan conocerse *a priori* (lo cual implicaría, en cierto sentido, que somos seres omniscientes en un sentido débil). Así, ocurre que finalmente se vuelve a caer, aunque ahora en un contexto más general y epistemológico, en lo que se intentaba superar, que era la necesidad de recurrir a un *supuesto ergódico*. Se concluye que para que pueda considerarse la entropía termodinámica y la de Boltzmann-Planck medidas de desinformación microscópica sobre un sistema es necesario aceptar, de alguna manera, algún tipo de *supuesto ergódico*, pero, como es sabido, no puede aceptarse en sentido fuerte ningún *supuesto ergódico* para la gran mayoría de sistemas físicos reales. Así, en definitiva, cuando se interpreta que la entropía termodinámica o la de Boltzmann-Planck son medidas de desinformación se aplica implícitamente un *supuesto ergódico* en alguna de sus variantes.

El uso de la teoría de la información en sinérgica está especialmente enfocado para el desarrollo de la aplicación de los principios ontológicos que mantiene, pero al utilizar la teoría de la información, como ya se ha sugerido, se acaba incurriendo en la aceptación implícita de algún tipo de *supuesto ergódico*.

1.4.3.6.3.2.6. El conjunto final de leyes microscópicas a considerar

A las leyes microscópicas que son aplicables a todo tipo de sistemas, ya sean microscópicos o no, se les añade, en lo que concierne al estudio de sistemas macroscópicos, otras leyes que son aplicadas bajo condiciones en las que no son estrictamente válidas pero sí lícitamente aplicables en contextos de interés. Al respecto, ya se expuso una primera ampliación del conjunto de las leyes microscópicas consistente en añadir alguno de los supuestos ergódicos que suelen considerarse. Después se planteó realizar ciertas identificaciones entre conceptos estadístico-microscópicos y microscópicos no estadísticos (admitiendo también que tales identificaciones tienen un restringido campo de validez); ahora se plantea además añadir supuestos o hipótesis (*postulados de protoirreversibilidad*) de los que se derivan leyes microscópicas asimétricas en el tiempo, es decir, que bajo ciertas condiciones no permiten los procesos reversibles, o dicho de otra manera, que bajo ciertas condiciones sólo permiten procesos irreversibles. Un ejemplo de este tipo de leyes es la ecuación de Boltzmann para gases diluidos en los que las

²⁴⁵Estas palabras pertenecen a la conferencia, de Wagensberg, *Progreso: un concepto en apuros*, que aparece en la recopilación *El Progreso ¿Un concepto acabado o emergente?* (para más detalles bibliográficos, ver bibliografía).

interacciones entre partículas se limitan a choques entre dos partículas. La ecuación de Boltzmann ha inspirado otras ecuaciones para sistemas diferentes a los gases ideales, como los gases de fonones, por ejemplo.

Estas ecuaciones especiales pueden combinarse con las de las leyes microscópicas universalmente válidas, para derivar así otras, y así sucesivamente.

En lo que respecta a lo que aquí se denomina *postulados de protoirreversibilidad* se destacan aquí el Principio de Debilitamiento de las Correlaciones y la Hipótesis Relativa a los Números de Colisión.

Según el Principio de Debilitamiento de las Correlaciones, en un sistema de partículas la interdependencia entre ellas irá debilitándose a medida que el sistema vaya expandiéndose. Este principio puede enunciarse de una manera más formal de la siguiente manera:

Sea un conjunto de s partículas formado por dos subconjuntos propios, uno de s' partículas y otro de s'' partículas ($s' + s'' = s$); sea R la distancia entre los dos subconjuntos, entonces se ha de cumplir

$$\lim_{R \rightarrow \infty} f(\{x_1, \dots, x_s\}, \{p_1, \dots, p_s\}, t) = f(\{x_1, \dots, x_{s'}\}, \{p_1, \dots, p_{s'}\}, t) \cdot f(\{x_{s'+1}, \dots, x_s\}, \{p_{s'+1}, \dots, p_s\}, t)$$

Este principio puede verse enunciado en *Métodos de la Física estadística*, de A. I. Ajiezer y S.V. Peletminsky (para más detalles bibliográficos, ver bibliografía).

Por otro lado, la Hipótesis Relativa a los Números de Colisión consiste en suponer que la frecuencia de las colisiones en las moléculas con una velocidad dada es directamente proporcional a la fracción de moléculas con esa misma velocidad. Esto implica suponer que, no sólo al comienzo de la evolución, sino también en cada instante posterior, puede aplicarse la idea de que las moléculas no guardan información alguna de su evolución pasada, es decir, que puede aplicarse un postulado de continua “aleatoriedad” de las colisiones de las moléculas.

Estos principios acabados de exponer pueden combinarse con identificaciones en lo concerniente a lo estadístico-microscópico frente a lo microscópico no estadístico. Por ejemplo, es importante considerar lo siguiente:

En una primera aproximación en la que se suponga que durante “la mayor parte del tiempo” las interacciones (ya sean de choque o no) son negligibles, cabe pensar que se cumpla, para un determinado instante t , $ll(v_1, v_2, t) = f(v_1, t) \cdot f(v_2, t)$, siendo $ll(v_1, v_2, t)$ la probabilidad de que haya una partícula con velocidad v_1 y otra con velocidad v_2 , $f(v_1, t)$ la probabilidad de que haya una partícula con velocidad v_1 , y $f(v_2, t)$ la probabilidad de que haya una partícula con velocidad v_2 . Combinando esta consideración con que $ll(v_1, v_2, t)$, $f(v_1, t)$ y $f(v_2, t)$ son, respectivamente, directamente proporcionales a $n(v_1, v_2, t)$, $n(v_1, t)$ y $n(v_2, t)$, se concluye que en todo instante t para el que no haya interacciones entre las partículas con velocidad v_1 y las partículas con velocidad v_2 se cumple $n(v_1, v_2, t)^{246} = n(v_1, t) \cdot n(v_2, t)$.

La igualdad $n(v_1, v_2, t) = n(v_1, t) \cdot n(v_2, t)$ es una de las principales que se aplica para derivar la *ecuación de Boltzmann*, y es una de las más importantes en el contexto de las leyes microscópicas específicas para los sistemas macroscópicos.

La *ecuación de Boltzmann* es la ecuación diferencial en derivadas parciales para determinar $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ en caso de sistema análogo al de un gas poco denso de muchas partículas que sólo interaccionan por choque. Así, si para el caso de un conjunto macroscópico poco denso de partículas se desea determinar el incremento de pares de partículas con velocidades v_1' y v_2' , después de un período de tiempo t , como resultado de

²⁴⁶ $n(v_1, v_2, t)$: fracción de moléculas con velocidad v_1 o v_2 .

los choques entre partículas de velocidades v_1 y v_2 , se aplica que ese incremento es proporcional a $\Delta n(v_1', v_2', t)$, que por lo indicado ya es igual a

$$n(v_1', t) \cdot n(v_2', t) - n(v_1, t) \cdot n(v_2, t)$$

La ecuación de Boltzmann es una ecuación en derivadas parciales que en un principio se ideó para la función $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ correspondiente a un gas, pero es extensible, empleando las modificaciones pertinentes, para otros tipos de sistemas como pueden ser cargas eléctricas, fotones, fonones, etc. Su forma actual, para el caso de partículas materiales, es la siguiente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{F} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_c$$

donde $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ es la velocidad de la partícula considerada de masa m , $\mathbf{F} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}}$ es la

fuerza exterior que actúa sobre la partícula y $\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_c$ es lo que determina el ritmo de

cambio de la función $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$, para cada posible par (\mathbf{x}, \mathbf{p}) , a causa de las interacciones de las partículas entre sí que tienen lugar en instantes que constituyen un subconjunto discreto del *continuum* temporal.

Como ejemplo de ecuación de Boltzmann para cuasipartículas (o partículas no materiales) está la ecuación que plantean Müller y Ruggeri (ver bibliografía) para un gas de fonones:

$\frac{\partial h}{\partial t} + c n_i \frac{\partial h}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)_c$, donde h es el número de fonones con valores de posición y vector

de onda en una región diferencial, del espacio de fases, en torno al punto (\mathbf{x}, \mathbf{k}) del espacio de fases, c es la velocidad media de los fonones del gas considerado, $n_i = k_i/k$ y $\left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)_c$

corresponde al ritmo de variación de h por colisiones de fonones entre sí y de fonones con partículas no fonónicas que constituyen la red en la que está inmerso el gas de fonones²⁴⁷.

Volviendo al caso de partículas materiales, con la solución de la ecuación de Boltzmann, y considerando las condiciones iniciales pertinentes, puede obtenerse una función $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \tau)$ cuya dependencia con el tiempo esté en correspondencia con lo que suele ocurrir realmente en muchos sistemas. Lo que suele ocurrir realmente es que el gas, después de ser preparado para que ocupe un compartimiento al cual se le produce en su superficie una abertura, primero se expande irreversiblemente a pesar de que no existan fuerzas de repulsión entre sus partículas, hasta ocupar todo el espacio de un recipiente que a su vez abarca el compartimiento, para a continuación quedar en una nueva situación de equilibrio ocupando toda la caja durante un tiempo superior al que *de facto* puede abarcar un sujeto epistémico.

A la ecuación de Boltzmann le corresponde soluciones que están en correspondencia con el comportamiento real descrito anteriormente. Efectivamente, en el conjunto de posibles soluciones de la ecuación de Boltzmann hay soluciones que corresponden a procesos irreversibles de expansión adiabática y soluciones que corresponden a situaciones de equilibrio "final". Las soluciones que corresponden a procesos irreversibles

²⁴⁷Para vislumbrar los detalles sobre las ecuaciones para determinar $\left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)_c$ en el caso de los fonones, ver

las páginas 345 y 346 de *Rational Extended Thermodynamics*, que es un libro de Ingo Müller Ruggeri (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

cumplen la propiedad indicada en la sección 1.4.3.6.3.2.4. en lo que respecta a la interpretación estadístico-microscópica de lo que es un proceso irreversible. La ecuación de Boltzmann, sacada a colación permite predicciones suficientemente válidas para un conjunto amplio de sistemas de partículas. Las soluciones de la ecuación de Boltzmann que no son estacionarias son funciones que corresponden a procesos irreversibles desde un punto de vista estadístico-microscópico; las soluciones de la ecuación de Boltzmann que son estacionarias son funciones que corresponden a procesos asociados a estados de equilibrio macroscópico. En lo que respecta a las soluciones de la ecuación de Boltzmann que corresponden a una situación de equilibrio, puede comprobarse que la distribución de velocidades de Maxwell para las partículas de un gas en equilibrio es una posible solución matemática de la ecuación de Boltzmann.

Ahora bien, para acabar de determinar una explicación última de la irreversibilidad macroscópica es conveniente, desde un punto de vista teórico, demostrar rigurosamente la propia ecuación de Boltzmann, pues puede que, por ejemplo, en la propia consideración de la ecuación de Boltzmann implícitamente se presuponga la existencia de irreversibilidad o un postulado sin demostrar que la implique.

El caso es que la ecuación de Boltzmann tiene un papel teórico fundamental, ya que con ella se justifica la existencia de procesos irreversibles macroscópicos en un amplio abanico de casos. Es cuestión esencial justificar la propia ecuación de Boltzmann, pues haciéndolo se acabaría de justificar en principio la propia existencia de procesos irreversibles. Se puede hablar de tres demostraciones de la ecuación de Boltzmann:

1) La de Bogoliúvov, que demostró que partiendo de las leyes fundamentales de la mecánica y de lo que se denomina Principio de Debilitamiento de las Correlaciones se puede derivar la ecuación de Boltzmann.

2) La basada en la Hipótesis Relativa a los Número de Colisiones.

3) Aquélla que es estrictamente racional y rigurosa para fracciones del tiempo medio de recorrido libre (el tiempo medio que tarda una partícula en chocar dos veces consecutivas con otras). Esta demostración es válida para sistemas de “muchas” partículas pero muy poco denso, con partículas de muy poco tamaño en relación al de la caja contenedora del gas. En esta demostración se muestra la especial relevancia que en el marco teórico tiene el concepto de tiempo medio de recorrido libre y, por tanto, el de camino medio libre²⁴⁸ (que es igual al producto de la velocidad de la partícula por el tiempo medio de recorrido libre).

La demostración de Bogoliúvov no resuelve definitivamente el problema de la racionalización de los procesos irreversibles; en realidad, Bogoliúvov, aplicando para su demostración el Principio de Debilitamiento de las Correlaciones presupone implícitamente precisamente lo que se busca probar, en definitiva, mediante la consideración de la ecuación de Boltzmann, que es que el sistema de partículas se expande irreversiblemente. Incluso en el caso de que el Principio de Debilitamiento de las Correlaciones fuera demostrable, dado que su aplicación está restringida a los procesos de expansión, lo que finalmente se concluiría con la demostración de Bogoliúvov es que en todo proceso de expansión irreversible macroscópicamente se cumple la irreversibilidad estadístico-microscópica, pero no que una vez alcanzado un volumen límite, entonces el sistema no puede volver a su estado inicial anterior al de la ocupación del volumen límite. De hecho, según el teorema de recurrencia de Poincaré, cualquier sistema con energía constante y con una cota máxima para su volumen ha de acabar volviendo a un estado muy próximo al inicial que tuvo antes de alcanzar el volumen máximo. Así, incluso si dicho principio se demostrase, habría que añadir algo a la demostración de Bogoliúvov.

²⁴⁸El camino libre medio es la distancia media entre dos colisiones por parte de una partícula cualquiera de un gas o sistema similar a un gas.

La demostración basada en la Hipótesis Relativa a los Número de Colisiones tampoco puede ser considerada explicación racional definitiva, porque requiere ser demostrada; no obstante, esta hipótesis por sí sola no conlleva la existencia de expansiones irreversibles, es decir, aparece como un elemento necesario pero no suficiente para probar, a través del establecimiento de la ecuación de Boltzmann, la existencia de expansiones irreversibles. Es importante destacar que la Hipótesis Relativa a los Número de Colisiones implica que para todo instante t en el que no halla colisiones entre partículas de velocidad v_1 y partículas de velocidad v_2 se cumple $n(v_1, v_2, t) = n(v_1, t) \cdot n(v_2, t)$, igualdad esta última que, como ya se ha indicado, es a su vez un elemento fundamental en el establecimiento de la ecuación de Boltzmann. En resumen, la Hipótesis Relativa a los Números de Colisiones no está demostrada pero, por otra parte, a diferencia de lo que ocurre respecto del Principio de Debilitamiento de las Correlaciones, no se presupone con ella que los sistemas de partículas considerados se expanden irreversiblemente.

La 3ª demostración, de las enunciadas para la ecuación de Boltzmann, es definitivamente racional y rigurosa, pero restringida a períodos de tiempo que sean fracciones del tiempo medio del recorrido libre, es decir, no se puede demostrar la irreversibilidad a través de la demostración de la ecuación de Boltzmann, para sistemas de muchas partículas con baja densidad y pequeño tamaño molecular, si no es para períodos de tiempo inferiores al del recorrido libre medio. No puede obviarse que es imposible demostrar la ecuación de Boltzmann para períodos de tiempo tendentes al infinito, porque entonces se entraría en contradicción con el Teorema de Recurrencia de Poincaré. Dado este teorema, es imposible la irreversibilidad en sistemas que han llegado a una situación de equilibrio para un volumen limitado²⁴⁹.

Ahora bien, una cosa es que la ecuación de Boltzmann se haya demostrado rigurosamente para fracciones del tiempo de colisión, y otra es que las soluciones de dicha ecuación denoten una irreversibilidad ostensible en relación a dichas fracciones del tiempo de colisión. En realidad, para dichas fracciones de tiempo el sistema no presenta una irreversibilidad ostensible, puesto que para dichas fracciones de tiempo puede perfectamente que no haya habido suficientes choques como para que se haya llegado a la situación de equilibrio “final”, y es que normalmente el tiempo de relajación es mayor que el de colisión. Así, la tercera demostración de la ecuación de Boltzmann, la más rigurosa, no basta para demostrar la existencia de irreversibilidad ostensible en períodos de tiempo normales para los observadores epistémicos humanos. No obstante, como señala Lawrence Sklar, hay visos de que puede demostrarse estrictamente la ecuación de Boltzmann para períodos de tiempo superiores al del tiempo de colisión; en tal caso, si que podría demostrarse microscópicamente la existencia de irreversibilidad ostensible a través de la ecuación de Boltzmann.

La presencia del Principio de Debilitamiento de las Correlaciones en la demostración de Begoliúvov denota que si hay interacciones a distancia entre las partículas comparables en intensidad a la de los choques, no se cumplirá la ecuación de Boltzmann ni en sentido aproximado. En tal caso, la existencia de una irreversibilidad ostensible queda todavía más

²⁴⁹Con la 3ª de las demostraciones se vislumbra la importancia teórica de los conceptos de tiempo medio de recorrido libre y de desplazamiento medio de recorrido libre.

Que el *Principio de Debilitamiento de las Correlaciones*, introducido por Begoliúvov para demostrar la ecuación de Boltzmann, está en consonancia con la tercera demostración de la misma indicada aquí, queda patente por el hecho de que para fracciones del tiempo de colisión (las fracciones de tiempo para las que se puede demostrar estrictamente la ecuación de Boltzmann) es relativamente bajo el grado de interacciones por colisión entre partículas que acaecen, es decir, están “debilitadas” las interacciones en el caso de un gas ideal poco denso.

lejos de ser demostrada desde un punto de vista meramente microscópico. Esto parece sugerir que cuanto más intensas sean las interacciones a distancia entre las partículas, menos tendencia a la irreversibilidad habrá.

Finalmente, en lo que concierne al tema de las demostraciones de la ecuación de Boltzmann, se destaca lo siguiente:

Considerando la tercera demostración de las indicadas, se concluye que debe existir una ecuación para la función $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ más general que la de Boltzmann, que derive en la de Boltzmann para períodos de tiempo superiores a las fracciones de tiempo de colisión para las que sí se cumple estrictamente la ecuación de Boltzmann. Dado el Teorema de Recurrencia de Poincaré, esta ecuación general, extensión de la de Boltzmann, ha de abarcar procesos inversos a los de expansión adiabática y determinar procesos de equilibrio en períodos de tiempo “muy dilatados”. En la determinación de ecuaciones para $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ más generales que las de Boltzmann se ha avanzado. Por ejemplo, David Jou y colaboradores hace tiempo que aplican con éxito ecuaciones que para tiempos menores a los de relajación, pero mayores que los de colisión, abarcan procesos inversos a los de expansión adiabática, además de abarcar procesos de equilibrio.

1.4.3.6.3.2.7. El correlato final del ámbito microscópico con el ámbito macroscópico

Este correlato resulta de la reunión del correlato microscópico final no estadístico de conceptos y leyes microscópicas con el de conceptos y leyes macroscópicas, en lo que concierne al sistema S considerado, por una parte, con el correlato estadístico microscópico de conceptos y leyes macroscópicas, por otra.

1.4.3.6.3.2.8. La obtención final de la información ampliada macroscópica sobre el sistema

Sea otra vez el caso de un sistema en equilibrio termodinámico con un baño térmico a temperatura T (introducido a propósito del tema del correlato entre lo estadístico-microscópico y lo macroscópico en la sección 1.4.3.6.3.2.5.).

Sea $F = E - TS$, siendo F la denominada energía libre de Helmholtz. En el contexto termodinámico gibbsiano, la energía libre de Helmholtz es una función potencial de la que pueden derivarse todas las variables termodinámicas (ya sean intensivas, ya sean extensivas) concernientes a un sistema en equilibrio con un baño térmico (o fuente térmica) a una temperatura T . Considerando esto es posible, al menos teóricamente, determinar los valores de las variables termodinámicas de un sistema en equilibrio con un baño térmico a temperatura T , dados previamente T , V y el número N de partículas (que es proporcional al número de moles).

Dado que $Z = f(S, E, T)$, y que $S = h(E, F, T)$, pues $F = E - TS$, pueden “eliminarse” S y E conocidas las funciones f y h , para obtener $F = k(Z(V, T, N), T)$. Una vez conocida la función F , pues Z puede determinarse con suficiente información sobre la dinámica subyacente del sistema y T está dada previamente, se pueden conocer p , S y el potencial químico μ aplicando respectivamente las igualdades

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}; \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V}.$$

A continuación, puede conocerse E aplicando la igualdad $F = E - TS$.

Mediante razonamientos similares a los implicados en relación a un sistema con T , V y N predeterminados, puede ampliarse la información macroscópica concerniente a un sistema con V , N y E predeterminados. En este caso, primero se determina $S(E, V, N)$ aplicando la igualdad $S = k_B \ln \Omega$, donde Ω es el número de microestados en que puede presentarse el sistema. Conocida la función S , pueden determinarse respectivamente T , p y μ aplicando las igualdades

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}; p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}; \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, N}.$$

Los casos anteriores conciernen a situaciones de equilibrio, pero también hay planteamientos concernientes a situaciones de no equilibrio. Para estudiar estos planteamiento puede recurrirse a la bibliografía correspondiente; sin embargo, para los objetivos de este ensayo no cabe considerar más ideas sobre los planteamientos microscópicos.

2

SOBRE EL DESARROLLO DE LA RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA**2.1. Comentarios generales**

Resolver los problemas cuya resolución constituye el objetivo de este ensayo conlleva inherentemente comparar sendos contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales; así, en 1ª instancia cabe pensar que el desarrollo del ensayo requiere necesariamente establecer directamente el completo contenido físico de cada una de las teorías termodinámicas fundamentales. Ahora bien, establecer por completo sendos contenidos físicos de las termodinámicas fundamentales requiere reconstruir todos los pasos que han dado lugar por separado a las termodinámicas históricamente fundamentales desde los inicios del conocimiento experimental relativo a los sistemas termodinámicos (es decir, desde los estudios térmicos de Herón de Alejandría, o incluso más allá, con Aristoteles), para a continuación desarrollar la operación de comparar el contenido físico de las termodinámicas a considerar. Es decir, en primera instancia cabe pensar que el desarrollo del proyecto es de una enjundia sobredimensionada.

En relación a establecer sendos contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales, es cierto que los desarrollos de Buchdahl y Giles son informativos sobre dichos contenidos, puesto que estos investigadores desarrollaron termodinámicas relativamente observacionales en la línea operacionalista, pero, dado lo desarrollado hasta ahora en lo relativo al proyecto, puede afirmarse ya que las termodinámicas de Buchdahl y Giles no llegan a abarcar los contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales. Esta conclusión concuerda con la opinión vertida por Díez Calzada²⁵⁰ al respecto del concepto entrópico que introdujo Giles, según la cual dicho concepto entrópico no abarca el concepto entrópico clausiano.

Dado lo expuesto en el anterior párrafo, se ha optado por una vía de actuación que no precisa previamente establecer por completo sendos contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales, y que aprovecha el relativo grado de organización estructural presente en dichas termodinámicas.

El método que se ha seguido se fundamenta en la conclusión (ver sección 1.4. (2ª parte)) de que una comparación entre dos teorías ha de ser relativa a una que se toma como de referencia (que puede ser una de las dos comparadas). Desde un punto de vista operativo, la idea básica es la siguiente:

Se trata de establecer, para cada una de las termodinámicas a comparar, la serie de pasos bien definidos con los que poder llegar a ella partiendo de la termodinámica de referencia dada (T_r), considerando tanto la estructura de T_r como la de la considerada. Una vez establecidos estos pasos bien definidos, averiguar para cada paso el cambio de contenido físico que implica respecto a T_r (considerando la concepción de contenido físico según lo expuesto en la sección 1.1. de la 2ª parte).

En lo que respecta a dichos pasos para pasar de un cuerpo de conocimiento a otro, cabe distinguir de entrada dos tipos: aquéllos en donde se produce un cambio de perspectiva epistemológica fundamental en lo relativo a lo que es contenido físico, y aquéllos en donde no se produce un cambio de perspectiva epistemológica fundamental al respecto de lo que es contenido físico.

En lo que respecta a los tipos de cambio conceptual al pasar de un cuerpo de conocimiento a otro servirán de guía las conclusiones que también aparecen en la sección 1.4 (2ª parte).

²⁵⁰ Ver Díez Calzada, José Antonio, *Metrización y teoriedad* (tesis doctoral bajo la dirección de C. Ulises Moulines), Universidad de Barcelona, 1993.

Por lo común, las termodinámicas a considerar están estructuradas en función de un núcleo de leyes y conceptos. Por tanto, conocer cómo pasar del núcleo de una termodinámica a otra sería en principio suficiente para establecer las comparaciones requeridas.

Así, resumiendo, para comparar dos termodinámicas (T_1 y T_2) se estudia cómo pasar de T_r (la de referencia para la comparación) a T_1 y luego cómo pasar de T_r a T_2 . A continuación, se determina qué pasos conllevan cambio de contenido físico al pasar de T_r a T_1 y qué pasos conllevan cambio de contenido físico al pasar de T_r a T_2 . Seguidamente, se determina en qué consisten los respectivos cambios de contenido físico que conllevan dichos pasos. Una vez establecidos los respectivos cambios de contenido físico, se establece finalmente la diferencia de contenido físico entre T_1 y T_2 . De esta manera se obtienen las diferencias de contenido físico entre T_1 y T_2 (respecto a un determinado T_r) sin necesidad de establecer exhaustivamente la totalidad del contenido físico de T_1 y la totalidad de contenido físico de T_2 .

Si nos atenemos a una comparación entre dos teorías dadas, para comparar dos teorías T_1 y T_2 se estudia cómo pasar de T_r (la teoría de referencia) a T_1 y luego cómo pasar de T_r a T_2 . A continuación, se determina qué pasos conllevan cambio de contenido físico al pasar de T_r a T_1 y qué pasos conllevan cambio de contenido físico al pasar de T_r a T_2 . Seguidamente, se determina en qué consisten los cambios de contenido físico que conllevan los pasos que conllevan contenido físico, etc.

La 1ª parte del problema principal de este ensayo es efectuar la comparación macroscópica en el conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales. Se ha concluido que para ello lo más natural es tomar como T_r la termodinámica correspondiente a la 1ª fase de la 2ª etapa de Clausius. En este caso, hay una diferencia importante entre el paso a la 2ª etapa clausiana a Gibbs, por una parte, y el paso a la 2ª etapa clausiana a Carathéodory, por otra. Para el 1º caso se ha de realizar un estudio previo de si realmente hay un cambio de perspectiva epistemológica en cuanto a lo que es contenido físico, puesto que realmente hay algo más allá de los 6 tipos de cambios conceptuales expuestos en la sección 1.4.1.1. (2ª parte); sin embargo, el 2º caso sí puede abordarse principalmente en el contexto de los 6 tipos de cambios conceptuales que figuran en la sección 1.4.1.1. (2ª parte).

Si se analiza el desarrollo diacrónico de la red de termodinámicas, se observa que paulatinamente se pasa de conceptos relativamente observacionales a otros relativamente menos observacionales. Por tanto, lo que resultará más natural, a la hora de elegir una T_r de referencia en el análisis comparativo, es una termodinámica relativamente más observacional que las consideradas en la comparación a establecer.

Ya se ha indicado que los conceptos de W y Q tienen una relación más directa con lo físicamente observable (es decir, con el contenido físico) que los conceptos de E y S ; por otra parte, se sabe que los conceptos de E y S fueron introducidos constructivamente partiendo de teorías sobre las relaciones entre W y Q . Así, se vislumbra como adecuada la estrategia de aproximarse al contenido observacional de los conceptos de E y S aproximándose previamente al contenido observacional de las teorías fundamentadas en W y Q .

Sin embargo, no puede olvidarse el ejercicio de considerar T_r relativamente menos observacionales que las termodinámicas a comparar. Por ejemplo, la física fundamental es menos observacional que las termodinámicas en general, pues está plagada de conceptos teóricos e hipótesis de carácter metafísico. Por otra parte, también cabe plantearse la posibilidad de considerar una T_r que sea una termodinámica con conceptos relativamente teóricos como son los de E y S . De hecho, en ciertas termodinámicas tanto W como Q quedan formalmente introducidas como magnitudes derivadas de E y/o S . Pero ha habido

autores que han ido más allá, a través de hipótesis metafísicas, estableciendo E y/o S como conceptos físicamente más fundamentales (sobre todo E) que los de Q y W .

Es importante considerar también el contexto en que se genera una termodinámica. Por ejemplo, Gibbs generó su termodinámica intentando orientarla para subsumir la Química con concepciones termodinámicas. Esto corresponde al contexto científico de la génesis de la termodinámica de Gibbs, y ‘revela’ ciertos aspectos específicos del contenido físico de su termodinámica. Tampoco hay que olvidar las ideas lógico-epistemológicas que Gibbs aplicó en la génesis de su termodinámica, y es que las cuestiones lógico-epistemológicas implicadas en la génesis de una teoría pueden resultar claves para la resolución del problema motivo de este ensayo.

■ Así, para acabar de entender la termodinámica de Gibbs (u otra) se han de considerar:

- a) los enunciados de los principios y conceptos implicados explícitamente en la enunciación de dicha termodinámica.
- b) el contexto científico en el que se desarrolló la termodinámica (que en Gibbs es básicamente la termodinámica de la 2ª etapa de Clausius y la Química).
- c) las consideraciones lógico-epistemológicas aplicadas en la génesis de la teoría.

■ Para conocer de primera mano el pensamiento y el contexto histórico-científico de los científicos implicados, así como sus propias teorías, ha formado parte de la investigación buscar y analizar las fuentes primarias. **Pero la corroboración definitiva, de que se ha acertado tanto en el contexto en el que se generó la teoría como en las consideraciones epistemológicas aplicadas en su génesis, está en comprobar lo siguiente: se llega a la teoría dada aplicando las consideraciones epistemológicas que supuestamente se aplicaron, partiendo del contexto científico que supuestamente fue punto de partida.**

2.2. Especificaciones relativas a las extensiones del problema de referencia

2.2.1. ► De la comparación de las extensiones de las termodinámicas fundamentales ◀

Como ocurre en principio con cualquier termodinámica, cada una de las 3 termodinámicas históricamente fundamentales puede extenderse más o menos y de diferentes maneras; de hecho, actualmente la rama más dinámica de la Termodinámica es la denominada Termodinámica extendida, que evoluciona progresivamente de manera que con su evolución se va extendiendo cada vez más tanto el dominio del conjunto de sistemas considerados termodinámicos como las circunstancias asociadas a los mismos, más allá de los respectivos dominios y circunstancias que fueron considerados en el contexto de las termodinámicas históricamente fundamentales originarias. Dada la multiplicidad de conceptos termodinámicos en las termodinámicas históricamente fundamentales, ya en primera instancia se ha de considerar que hay una multiplicidad arbitraria de extensiones relativas a la comparación entre las termodinámicas históricamente fundamentales.

En el desarrollo de este ensayo se ha pretendido ir más allá de limitarse a comparar unas determinadas extensiones, de las posibles, de las termodinámicas históricamente fundamentales. Considerando que asumir la extensión de una termodinámica conlleva ‘ampliar’ (o ‘reexplotar’) sendos dominios de sus conceptos, se ha planteado pensar en un problema concreto cuya solución dé idea de cómo pasar de una termodinámica a otra (en el marco del conjunto de termodinámicas históricamente fundamentales) tras haber ‘explotado’ al límite los conceptos implicados en ambas. La resolución de dicho problema concreto conlleva en sí la conclusión de que existe un límite a la ‘explotación’ de los conceptos termodinámicos implicados en el conjunto de las

termodinámicas históricamente fundamentales (al menos con los recursos metateóricos considerados para este proyecto).

Para exponer dicho problema se introduce previamente una serie de conceptos implicados en el mismo, con tal de precisar de manera exhaustiva en qué consiste.

2.2.1.1. En perspectiva macroscópica clásica

2.2.1.1.1. Proceso recurrente para compilar las comparaciones de las extensiones de las termodinámicas históricamente fundamentales

Dado que cada termodinámica históricamente fundamental puede extenderse de muchas maneras, conviene abarcar con una visión general tanto las posibles extensiones de tales termodinámicas como las posibles comparaciones entre ellas. Con esto en mente se ha tomado como asunto a considerar el establecimiento de un proceso recurrente de comparaciones al respecto de las posibles extensiones de las termodinámicas históricamente fundamentales. Sea Te_r la termodinámica no extendida de referencia en el conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales. Establecido Te_r , se determina seguidamente un conjunto de extensiones $\{Te_r', Te_i', Te_f'\}$ tal que

a) Te_r', Te_i', Te_f' son sendas extensiones de las termodinámicas de dicho conjunto.

b) se puede obtener Te_i' partiendo de Te_r' aplicando un determinado procedimiento lógico-conceptual habiendo añadido (o substraído) una serie de axiomas que se cumplen experimentalmente (construidos exclusivamente con conceptos implicados en Te_r').

c) se puede obtener Te_f' de Te_r' aplicando consideraciones lógico-conceptuales habiendo añadido (o substraído) una serie de axiomas que se cumplen experimentalmente, construidos exclusivamente con conceptos implicados en Te_r' .

■ Dada la relación de Te_r' con Te_i' y Te_f' resulta ser Te_r' la termodinámica de referencia del conjunto $\{Te_r', Te_i', Te_f'\}$.

El propio carácter de $\{Te_r', Te_i', Te_f'\}$ conlleva que *a posteriori* pueda establecerse, dadas las consideraciones generales previas a esta sección, un análisis comparativo de sendos contenidos físicos de Te_r', Te_i', Te_f' . Construido $\{Te_r', Te_i', Te_f'\}$, se construye el conjunto de extensiones $\{Te_r'', Te_i'', Te_f''\}$ tal que

a) Te_r'', Te_i'', Te_f'' son sendas extensiones de las termodinámicas de $\{Te_r', Te_i', Te_f'\}$.

b) se puede obtener Te_i'' partiendo de Te_r'' aplicando un procedimiento lógico-epistemológico y añadiendo (o substrayendo) una serie de axiomas auxiliares, construidos exclusivamente con conceptos implicados en Te_r'' , que se cumplan experimentalmente.

c) se puede obtener Te_f'' de Te_r'' aplicando consideraciones lógico-epistemológicas y añadiendo una serie de axiomas auxiliares, construidos exclusivamente con conceptos implicados en Te_r'' , que se cumplan experimentalmente.

■ Una vez obtenido $\{Te_r'', Te_i'', Te_f''\}$, por recursividad puede obtenerse otro conjunto de la misma manera que la anteriormente planteada, y así una y otra vez.

En general, dada una terna de sendas extensiones de Te_r, Te_i y Te_f (Te_r^n, Te_i^n, Te_f^n), mediante el procedimiento descrito puede pasarse a una terna de extensiones de las mismas ($Te_r^{n+1}, Te_i^{n+1}, Te_f^{n+1}$) tal que tanto Te_i^{n+1} como Te_f^{n+1} pueden obtenerse de Te_r^{n+1} aplicando un determinado procedimiento lógico-conceptual, y añadiendo una serie de axiomas auxiliares (o bien substrayendo), construidos exclusivamente con conceptos implicados en Te_r^{n+1} , que se cumplan experimentalmente.

2.2.1.1.2. Límite del proceso recurrente de comparaciones de extensiones de las termodinámicas históricamente fundamentales

El enunciado del problema de referencia planteado para la extensión al no equilibrio de la comparación en el conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales es el siguiente:

¿Qué supondría que tras n pasos como los expuestos anteriormente no se pudiera continuar con el proceso recurrente dado, es decir, que existiera una terna $\{Te_r^l, Te_i^l, Te_f^l\}$ ‘límite’ en el sentido de que no haya $\{Te_r^{l+1}, Te_i^{l+1}, Te_f^{l+1}\}$ cumpliéndose las condiciones implicadas en el proceso recurrente descrito?

■ Este enunciado contiene implícitamente la hipótesis de que dicha terna ‘límite’ existe. Se ha concluido que esta terna ‘límite’ ha de existir. Que dicho límite exista implica que hay un límite a la extensión de los conceptos implicados en las termodinámicas históricamente fundamentales; pero además se ha concluido que el significado metateórico de semejante límite (es decir, la respuesta a la anterior pregunta) está en función de los diferentes caminos que en principio pueden dar lugar a dicho ‘límite’.

De entrada, puede decirse que el último ‘paso’ puede consistir en una de las dos siguientes posibilidades:

- a) que sea tal que después de haberlo realizado determina una terna para la que no sea posible extender ninguna de las termodinámicas de la misma (con lo que ‘automáticamente’ deja de ser posible obtener una siguiente terna aplicando el proceso recurrente).
- b) que sea tal que después de haberlo realizado determina una terna para la que sea posible extender al menos una de las termodinámicas históricamente fundamentales (Te_x) pero sin ser posible obtener una siguiente terna aplicando la recurrencia dada.

■ A su vez, el caso b) conlleva varios subcasos posibles.

Si se diera el caso a), habría que interpretar que con la visión del mundo físico constituida con los conceptos de una cualquiera de las termodinámicas históricamente fundamentales es posible llegar a vislumbrar el mundo físico según los conceptos de cualquiera de las otras dos. Es decir, que investigando sobre el mundo fenoménico con los conceptos de una cualquiera de las termodinámicas históricamente fundamentales (Te_h) es posible determinar un conjunto de leyes que, junto con las ya implicadas en ella, constituya una base para vislumbrar el mundo físico macroscópico con los conceptos de cualquier otra del conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales.

En lo que respecta a la interpretación metateórica del caso b), se concluye que es la propia negación de la interpretación metateórica del caso a). Es decir, si se diera el caso b), pasaría que partiendo de una de las termodinámicas de las históricamente fundamentales (sea Te_1) no habría manera de llegar a vislumbrar el mundo físico macroscópico con los conceptos de al menos otra de las termodinámicas históricamente fundamentales (sea Te_2). Es decir, que en base a los conceptos de Te_1 no se podría hallar experimentalmente ningún conjunto de leyes lícito que, junto con otro conjunto de leyes ya dado en función de los conceptos de Te_1 , constituya base para vislumbrar el mundo físico con los conceptos de Te_2 .

■ Ante el caso b) estaríamos abocados a considerar las siguientes dos alternativas:

- b.a) Podría plantearse, no obstante, la termodinámica Te_1 partiendo de la visión conceptual implicada en la termodinámica Te_2 .
- b.b) En caso de que no fuera posible materializar la alternativa b.a) anterior, habría que recurrir a una tercera termodinámica Te_z con cuyos conceptos pudiera accederse a plantear tanto Te_1 como Te_2 .

■ Por ejemplo, si aplicando el proceso recurrente sobre el propio conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales se llegara a la terna límite según un paso correspondiente al caso b) anteriormente expuesto, de manera que Te_x fuese la termodinámica gibbsiana, habría que concluir, entre otras cosas, que investigando el mundo físico aplicando los conceptos de la 2ª etapa clausiana (la de referencia en principio) no es posible acabar vislumbrando las leyes físicas que se vislumbran aplicando los conceptos de la termodinámica gibbsiana. A fin de cuentas, de lo que se trata es de

apurar en lo posible los respectivos conjuntos de ideas aplicadas para construir las termodinámicas originarias.

No obstante, cabe esperar que con una 3ª teoría en juego sea posible poder llegar a vislumbrar tanto las leyes físicas macroscópicas que se obtienen aplicando los conceptos de la termodinámica de la 2ª etapa clausiana como las que se obtienen aplicando los conceptos de la termodinámica gibbsiana. Una candidata en principio segura para conseguirlo sería la mecánica microscópica, aunque explicitar *a priori* los pasos metateóricos a realizar en tal caso sigue siendo tema de discusión hoy en día.

De las indagaciones establecidas hasta ahora se ha llegado a la conclusión siguiente: en el tema de los límites de la extensión de la termodinámica es teóricamente importante considerar la existencia de 3 teorías de carácter general: la teoría termodinámica más general tal que las propias termodinámicas históricamente fundamentales sean resultado de considerar casos particulares de dicha teoría, una teoría general de los sistemas termodinámicos, y una teoría general de los sistemas macroscópicos. En principio puede ocurrir que estas 3 teorías coincidan, que no coincidan ninguna de las 3, etc.; pero seguro que la 1ª está incluida en la teoría general de los sistemas termodinámicos y ésta, a su vez, en la teoría general de los sistemas macroscópicos. Ahora bien, es todavía necesario determinar si la 1ª de estas teorías generales existe de hecho.

2.2.1.2. En perspectiva macroscópica relativista

Como asunto de referencia a considerar vuelve a tomarse el proceso recurrente de comparaciones expuesto en la sección 2.2.1.1.; sin embargo, para la perspectiva macroscópica relativista es fundamental tomar en consideración, además, una serie específica de consideraciones, las cuales son las siguientes:

- 1) Establecer aquello que en las concepciones termodinámicas originarias no esté afectado de alguna manera por supuestos típicamente newtonianos.
- 2) Determinar, para cada paso realizado en la construcción de la red de termodinámicas no relativistas hasta Gibbs y Carathéodory, aquello que no sea lícito en el contexto einsteniano, para a continuación despojarse de ello.
- 3) Establecer una concepción de contenido físico en el marco de las ideas epistemológicas fundamentales que desarrolló Einstein.
- 4) Aplicar los comentarios generales introducidos en La sección 2.1 (de este capítulo) sobre las conclusiones a las que se llegue desarrollando los anteriores puntos 1), 2) y 3) (para finalmente llegar a conclusiones comparativas en la perspectiva macroscópico-relativista).

■ La aplicación del punto 1) seguido del 2), considerando las ideas generales sobre la metrización, es una propedéutica necesaria para delimitar las ideas aplicadas de las termodinámicas originarias fundamentales que son ilícitas en el contexto relativista. En este ensayo se ha llegado a la conclusión de que en pos de aclarar la problemática asociada a la Termodinámica relativista es necesario delimitar de entrada el conjunto de ideas aplicadas por Clausius, Gibbs y Carathéodory que también son válidas en el contexto relativista. Por ejemplo, un tema clave a la hora de construir una termodinámica relativista es la construcción de un concepto relativista de trabajo (recordar que la magnitud física de trabajo es una magnitud fundamental a considerar a la hora de delimitar el contenido físico de una termodinámica); sin embargo, la falta de consenso o de clarificación que ha habido a la hora de extender la magnitud de trabajo en el contexto relativista ha ocasionado, como se expone en la sección 2.1.1.1.1. de la 3ª parte, en la generación de termodinámicas relativistas incompatibles entre sí; además, ocurre que según lo que se entienda por trabajo relativista puede incluso llegarse a la conclusión de que ninguna propuesta de los investigadores relevantes en termodinámica relativista puede considerarse lícita. Pero hay más, según lo que se entienda por W relativista y Q relativista no puede decirse, por

ejemplo, que W y Q son las dos formas macroscópicas complementarias en exclusiva de transferir energía (como punto de partida para medir transferencias caloríficas sin considerar parámetros termodinámicos relativistas afines al de temperatura en termodinámica no relativista), pues en Relatividad no pueden obviarse las transformaciones materia-energía. En efecto, resulta que también se ha de hablar de transferencia energética macroscópica en casos en que la masa propia de un sistema aumenta o disminuye. Así, se extrae la conclusión de que en Relatividad ha de ser relativamente más compleja la visión energetista termodinámica.

Tampoco puede obviarse que según lo que se entienda por W relativista y Q relativista no cabe esperar en termodinámica relativista un conjunto de procedimientos generales para determinar los valores de las magnitudes termodinámicas fundamentales, o sea, como se expone más adelante, y en contraste con lo que pasa en termodinámica no relativista, hay ideas de la Termodinámica no relativista cuya aplicación resulta no ser teóricamente posible mediante procedimientos generales para determinar cuantitativamente procesos que se consideren de trabajo y/o caloríficos. Así, la aplicación de dichas ideas implica entonces necesidad acuciante de conocer las circunstancias empíricas concretas en las que se desarrollan los procesos termodinámicos relativista, o sea, necesidad imperiosa de conocer empíricamente fenómenos termodinámicos concretos. Esta problemática no es asunto menor teniendo en cuenta que el acceso empírico a procesos termodinámicos relativistas es sustancialmente menor que el de los termodinámicos no relativistas.

De todas maneras, a pesar de la problemática acabada de exponer, se ha considerado en este proyecto que parte de las ideas de las termodinámicas históricamente fundamentales tienen validez, y también parte de las ideas que aplicaron autores posteriores a dichas termodinámicas, como Planck y Einstein, que a fin de cuentas se inspiraron en las termodinámicas históricamente fundamentales. Las ideas de Planck y Einstein forman parte del bagaje de ideas aplicadas en Termodinámica relativista, y fueron compiladas y analizadas por diversos autores entre los que se encuentran Chuang Liu²⁵¹ y Tolman²⁵².

Planck y Einstein desarrollaron una génesis paralela a la que desarrollaron Kelvin y Clausius para llegar a una termodinámica fundamentada en $\{T, E, S\}$, aunque también incluyeron consideraciones mecánico-estadísticas suplementarias. Es decir, Einstein y Planck se plantearon en el fondo aplicar las ideas aplicadas por Clausius.

De los análisis se ha vislumbrado que en perspectiva macroscópico-relativista hay en general diferencias de contenido físico entre la 2ª etapa clausiana y las otras termodinámicas objeto de comparación. Esta conclusión está íntimamente relacionada con las diferencias sustanciales que de hecho hay en general entre la magnitud clásica de W y la magnitud relativista de W (esto se detalla en la parte 3). La diferencia sustancial entre W clásico y W relativista se manifiesta incluso en cuestiones de detalle. Por ejemplo, en lo relativo a la introducción de las magnitudes termodinámicas gibbsianas como funciones diferenciables resultan requieren de más justificaciones en el contexto fenoménico relativista, a pesar de que puedan ser en principio válidas en el contexto relativista.

2.2.2. ► De la comparación microscópica entre las termodinámicas históricamente fundamentales ◀

2.2.2.2. En perspectiva microscópica clásica

De entrada, el método a aplicar es *grosso modo* el mismo que el aplicado para comparar las termodinámicas originarias de Clausius, Gibbs y Carathéodory. Pero ahora la teoría de partida (o si se prefiere, la de referencia) es la propia física newtoniana.

²⁵¹Ver Liu, Chuang, Einstein and relativistic thermodynamics in 1952: a historical and critical study of a strange episode in the history of modern physics, *BJHS*, 1992, 25, 185-206.

²⁵²Ver Tolman, Richard C., *Relativity thermodynamics and cosmology*, University Press, Oxford, 1966.

De los análisis efectuados se vislumbra que en la perspectiva microscópica hay diferencias de contenido físico entre la termodinámica de Clausius, la de Gibbs y la de Carathéodory. En perspectiva microscópica clásica las tres termodinámicas son compatibles en principio; ahora bien, la compaginación de ambas termodinámicas conlleva problemática relativamente mayor que en el caso de la comparación en perspectiva macroscópica clásica.

2.2.2.3. En perspectiva microscópica cuántica

De entrada, el método a aplicar es *grosso modo* el mismo que el aplicado para comparar las termodinámicas originarias de Clausius, Gibbs y Carathéodory. Pero ahora la teoría de partida (o si se prefiere, la de referencia) ha de ser la propia mecánica cuántica.

Como ya se ha indicado, la mecánica estadística no es instrumento suficiente, aunque sí orientador, para establecer un camino que parta de la Física fundamental (que en este caso sería la física cuántica) a la Termodinámica. Ahora bien, la mecánica estadística cuántica permite vislumbrar no obstante que hay fenómenos y leyes termodinámicas que difícilmente pueden explicarse con la física clásica. Es el caso de la denominada 3ª Ley de la Termodinámica (o postulado de Nerst). Este postulado se vislumbra perfectamente factible en el marco de la Física cuántica, pero no en el de la Física clásica.

2.2.2.4. En perspectiva microscópica relativista

De entrada, el método a aplicar es *grosso modo* el mismo que el aplicado para comparar las termodinámicas originarias de Clausius, Gibbs y Carathéodory. Pero ahora la teoría de partida (o si se prefiere, la de referencia) ha de ser la propia mecánica relativista.

3ª PARTE

ANÁLISIS **COMPARATIVOS**

1

EN RELACIÓN AL PROBLEMA PRINCIPAL**1.1. ► Consideraciones previas ◀**

En el capítulo anterior (capítulo 2 de la parte 2) está expuesto el planteamiento de la resolución del problema de referencia y sus extensiones; ahora bien, dado que en lo que respecta a la red de termodinámicas hay aplicadas varias concepciones de contenido físico, previamente se presenta un análisis comparativo de las principales concepciones de contenido físico implicadas en la red de termodinámicas. Como ha quedado remarcado en la sección 1.1. de la parte 2 (“La concepción de contenido físico”), la concepción de contenido físico que aplique un investigador es algo que está en función de la tradición epistemológica en la que esté implicado. En la misma sección 1.1 (parte 2) -y también en la sección 1.4.1.2. de la parte 2 (“Cambio de perspectiva fundamental”)- está afirmado que los autores se han ido agrupando en diferentes tradiciones epistemológicas. En lo que respecta a la red de termodinámicas, tres son las principales tradiciones epistemológicas a considerar (Clausius, Gibbs y Carathéodory), y ya se adelantó como conclusión clave (de manera explícita en la sección 1.4.1.2. de la parte 2) que todas estas perspectivas pueden integrarse en una sola de ellas, que es la que está implícita en la termodinámica clausiana. A continuación se exponen detalles al respecto.

1.2. ► Comparación de perspectivas fundamentales relativas al contenido físico ◀**1.2.1. Integración en la perspectiva fundamental clausiana de las otras perspectivas de la red de termodinámicas**

En el desarrollo del proyecto se ha postulado la siguiente hipótesis que es justificada más adelante:

En lo que respecta a perspectivas fundamentales, la red de termodinámicas puede dividirse en dos grandes partes respecto a su desarrollo diacrónico: la 1ª se desarrolló con un punto de vista fundamental íntimamente asociado a la tecnología de máquinas térmicas; la 2ª consistió en la consolidación de un conjunto de leyes establecidas de manera acorde con lo que se considera contenido observacional en la tradición de la mecánica newtoniana (un conjunto de leyes referidas a las evoluciones de estados observacionales sistémicos).

En lo relativo a la 1ª parte no se puede hablar estrictamente de existencia de una idea de contenido físico en el sentido propio de la Mecánica. De hecho, las leyes de entrada consideradas en la 1ª parte están establecidas en el contexto de lo que rige las relaciones causa-efecto en el ámbito tecnológico; sin embargo, el inicio de la 2ª parte (consistente en contribuciones de Joule, Kelvin, Rankine y Clausius) corresponde a una transición de cambio de perspectiva fundamental consistente en pasar de la tecnocientífica a la estrictamente científica según un programa afín al de la perspectiva de la Mecánica newtoniana.

En lo que respecta a la termodinámica de Gibbs, se ha de advertir que la idea de contenido físico en el sentido anterior (el de Joule, Kelvin, Rankine y Clausius) está sumamente implícita; ocurre que la termodinámica de Gibbs incluye como primitivos los conceptos de energía E y entropía S (ya de por sí abstractos), lo cual oscurece la verdadera relación entre la perspectiva fundamental de Gibbs con la fundamental de sus antecedentes diacrónicos; en realidad, la termodinámica de Gibbs es resultado de intentar ‘reedificar’ la Termodinámica según un programa paralelo al de las mecánicas basadas en principios variacionales. Otro factor de la termodinámica de Gibbs que oscurece todavía más su relación con sus antecedentes es la implicación en ella de concepciones paralelas a las de las mecánicas variacionales; éstas son el concepto de ligadura (combinado con el de estado sistémico) y el concepto de estado de equilibrio.

En lo que respecta a la termodinámica de Carathéodory, la idea de contenido físico en el sentido anterior (el de Joule, Kelvin, Rankine y Clausius) está relativamente presente explícitamente, como queda patente en el artículo clave de Carathéodory de su termodinámica -“Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik” (ver bibliografía)-.

Como se detalla más adelante, se ha llegado a una conclusión sobre la relación entre los tres puntos de vista fundamentales indicados en relación a la red de termodinámicas: tanto el punto de vista fundamental originario de la Termodinámica (el de Carnot), como el fundamental de Gibbs, así como el de Carathéodory, pueden integrarse en el fundamental clausiano (ver algunos detalles introductorios al respecto en la sección 1.1 de la parte 2).

1.2.2. Perspectiva de Carnot frente a la perspectiva clausiana y afines

En la perspectiva epistemológica originaria de la red de termodinámicas (la tecnocientífica de Carnot) ya se consideraba explícitamente que no podía existir el *móvil perpetuo* (ya sea cíclico o no cíclico) que conlleve incremento indefinido de velocidad de otro móvil. A tales móviles aquí se les denomina *móviles perpetuos teóricamente imposibles*. Los móviles perpetuos teóricamente imposibles pueden ser cíclicos o no cíclicos.

En física fundamental, la posibilidad de móviles perpetuos teóricos (ya sean cíclicos o no) conlleva necesariamente el incumplimiento del *Principio General de la Conservación de la Energía*; sin embargo, un móvil perpetuo teóricamente imposible puede que no contravenga el *Principio de Conservación de la Cantidad de Movimiento*. Así, la existencia de móviles perpetuos teóricos no contraviene de por sí el *Principio de Conservación de la Cantidad de Movimiento* pero sí el *Principio General de la Conservación de la Energía*.

Por otra parte, dado que cualquier proceso cíclico puede descomponerse en procesos no cíclicos, en teoría lo que se concluya para los procesos no cíclicos puede servir para llegar a conclusiones sobre los procesos cíclicos.

■ Desde un punto de vista epistemológico, la inexistencia de móviles perpetuos²⁵³, ya sean cíclicos o no, implica que

- a) tanto los efectos como las causas son espaciotemporalmente determinables.
- b) en las mismas circunstancias, a cada efecto le corresponde invariablemente una misma causa externa identificable.
- c) un efecto no puede preceder a una causa.

■ A su vez, las aseveraciones a) y b) conllevan implícitamente el siguiente conjunto de aseveraciones:

- 1) Las relaciones causa-efecto asociadas a las máquinas térmicas están regidas por determinadas leyes que pueden ser explicitadas.
- 2) Hablar de causa externa implica considerar que hay algo respecto a lo cual es externa la causa; este algo corresponde precisamente a lo que en física se denomina *sistema* (el adjetivo “externo” lleva implícita una referencia a un sistema).
- 3) Dado que el móvil perpetuo de Carnot realiza de por sí trabajo, y dado que el concepto de trabajo es espaciotemporal, se entiende implícitamente que el efecto de las causas de Carnot es espaciotemporalmente describible.
- 4) Un efecto espaciotemporalmente describible ha de tener una causa espaciotemporalmente describible, pues es imposible que la causa de un efecto pertenezca a otra categoría diferente al efecto.

²⁵³Al respecto de móviles perpetuos ver por ejemplo, *Móvil perpetuo, antes y ahora* (V. M. Brodiansky) y “En torno a la génesis de la concepción pseudocientífica de la energía (1ª parte)” (Juan Manuel Sánchez). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

5) Desde un punto de vista epistemológico, el efecto de toda causa ha de estar acotado en el tiempo y en el espacio. Considerando también el punto c) antedicho, se concluye que necesariamente una causa ha desaparecido cuando desaparece un efecto.

■ Dadas las anteriores aseveraciones (especialmente la 1)

6) En principio, es posible identificar cada causa (albergada en un determinado sistema) por los efectos espaciotemporales que produce en un determinado conjunto de sistemas prefijados. Esto es, el observador epistémico puede identificar cada causa por los efectos espaciotemporales que produce sobre los sistemas de un conjunto previamente prefijado de sistemas.

■ Dada la aseveración 2, el exterior de un sistema (es decir, el entorno del sistema dado) puede vislumbrarse a su vez, aplicando un principio de simetría, como otro sistema. Esto es:

7) Toda relación causa-efecto carnotiana puede constituirse como una relación entre 2 sistemas: el que alberga la causa y el que alberga el efecto.

Dada la antedicha aseveración 5), por la que una causa desaparece antes de acabar de desarrollarse un efecto, se concluye que una causa cambia en un proceso donde se produce un efecto por la misma, y que la causa de este cambio está en el propio efecto producido. Esto es, dado que por una causa se produce un efecto EF, el subsiguiente cambio en la causa puede vislumbrarse como efecto EF' del propio EF.

Por otra parte, dadas las anteriores aseveraciones 4, 5 y 7, todo sistema que alberga una causa cambia de manera espaciotemporalmente identificable si la causa produce un efecto EF. Así, por un principio de simetría, dado un par carnotiano causa-efecto, el efecto puede vislumbrarse como causa de un EF' que constituye un cambio espaciotemporal del sistema que alberga la causa del par causa-efecto dado. Dado esto, y reconsiderando las anteriores aseveraciones, se llega a la conclusión de que a todo par (causa, efecto EF), en el que la causa está albergada en un sistema S y el efecto en un sistema S_E, le corresponde unívocamente otro par (causa, efecto EF') en el que la causa está albergada en S_E y el efecto en S. Esta conclusión, a su vez, puede interpretarse de la siguiente manera: entre dos sistemas carnotianos cualesquiera puede identificarse siempre una interacción espaciotemporal excepto cuando uno de los dos no le produce cambio espaciotemporal (efecto) al otro (lo que corresponde al caso de interacción espaciotemporal nula). **Es decir, el conjunto de pares (causa, efecto) que conforman el universo carnotiano puede reestructurarse de manera que derive en un conjunto de interacciones espaciotemporales entre sistemas.** Dado esto, el conjunto de las leyes del universo carnotiano (sobre relaciones (causa, efecto)) puede 'reorganizarse' como conjunto de leyes acerca de las interacciones sistémicas.

■ Como se ha sugerido por la aseveración 5, toda causa albergada en un sistema cambia en el tiempo cuando produce un efecto. Esto, a su vez, implica que todo sistema que alberga una causa desarrolla una evolución espaciotemporal cuando la misma produce un efecto.

Por la aseveración 6), una causa carnotiana es identificable por unos efectos espaciotemporales, y estos efectos espaciotemporales corresponden a un *estado observacional* (o sea, un estado describable con conceptos observacionales). Esto implica, considerando el párrafo anterior, que cuando un sistema desarrolla la producción de un efecto, el sistema mismo va cambiando de estado observacional.

Por otra parte, las leyes sobre las interacciones sistémicas han de permitir conocer el paso de una causa a un efecto (a toda causa le corresponde un efecto), y el conocimiento

de un efecto da lugar al conocimiento de una nueva causa; para la nueva causa hay un nuevo efecto, y para éste otra causa subsiguiente, y así sucesivamente. Esto es, conocida una determinada causa, es posible determinar, aplicando las leyes de interacciones espaciotemporales entre sistemas, las subsiguientes causas futuras correspondientes a los subsiguientes efectos futuros. En definitiva, dado que a toda causa carnotiana le corresponde un estado observacional sistémico, lo anterior conlleva la conclusión de que aplicando las leyes de interacciones entre sistemas se puede conocer la evolución del estado observacional de un sistema; esto es, las leyes del universo carnotiano que rigen las relaciones causa-efecto pueden reestructurarse como conjunto de leyes básicas que determinan la evolución espaciotemporal de los estados observacionales del dominio de los sistemas termodinámicos. Por tanto, queda argumentado que de la perspectiva fundamental de Carnot puede pasarse *a priori* (sin añadir elementos no propiamente carnotianos) a la perspectiva fundamental de la 2ª etapa de Clausius.

1.2.3. Perspectiva gibbsiana frente a perspectiva clausiana y afines

1.2.3.1. Integración de la perspectiva gibbsiana en la clausiana

Como ya se indicó, Gibbs intentó constituir una termodinámica paralela a las mecánicas variacionales²⁵⁴. Por tanto, se vio en la necesidad de introducir dos conceptos termodinámicos respectivamente homólogos al de estado de estacionario en mecánica y al de ligadura en mecánica: estado de equilibrio termodinámico y ligadura termodinámica (detalles al respecto están expuestos en la sección 10.2. de la parte 1). Así, es importante considerar que es cosustancial a la termodinámica de Gibbs vislumbrar sistemáticamente los sistemas como sistemas sujetos a unas determinadas ligaduras previamente fijadas; de esta manera, en lo relativo a la termodinámica de Gibbs están fuera de contexto los sistemas establecidos sin considerar ningún tipo de ligadura. Esto es, al comparar Gibbs con Clausius en su 2ª etapa se ha de destacar que un determinado estado de equilibrio cualquiera siempre está directamente asociado a unas determinadas ligaduras externas.

En las mecánicas variacionales los estados estacionarios son los estados a los que tienden los sistemas mecánicos sometidos a unas ligaduras prefijadas. Así, Gibbs se dedicó a pensar en una ley termodinámica homóloga a la que en las mecánicas variacionales corresponde a la tendencia de los sistemas a evolucionar hacia los estados estacionarios.

Para llegar a un conjunto de leyes que rijan los procesos gibbsianos (supuestamente activados por acción externa) de evolución hacia los estados de equilibrio gibbsiano, como punto de partida Gibbs consideró principalmente la magnitud entropía S clausiana, pues es la magnitud fundamentalmente implicada en la condición específicamente termodinámica que, según Clausius, ha de cumplir todo proceso termodinámico. Ésta es la siguiente: toda evolución adiabática ha de ser tal que $\Delta S \geq 0$; o sea, toda evolución ha de ser tal que se cumpla $\Delta S_U \geq 0$ (siendo U el Universo).

Así, considerando la termodinámica de Clausius como punto de partida para establecer una termodinámica paralela a las mecánicas variacionales, se concluye que existe un ‘estado natural’ específicamente termodinámico tal que apartarse de él implique necesariamente $\Delta S_U < 0$ (a no ser que se cambien las ligaduras externas asociadas para dar lugar a otro ‘estado natural’).

Dado que la entropía S clausiana no está de entrada determinada para todo posible estado termodinámico, tomar como punto de partida la 2ª ley clausiana de la Termodinámica requiere restringir la condición de estado gibbsiano de equilibrio a los estados para los cuales pueda determinarse en principio la entropía S clausiana. En lo que respecta a la termodinámica de la 2ª etapa clausiana, una conclusión extraída en el

²⁵⁴En la mecánica variacional no hay fuerzas pero sí ligaduras.

desarrollo del proyecto desarrollado es que la entropía S puede establecerse para todo estado tal que

- a) esté parametrizado adecuadamente para calcular trabajo o calor
- b) sea conectable con otro estado desarrollando una sucesión de procesos reversibles

■ De hecho, Gibbs no consideró de entrada más que procesos que empiezan y acaban en estados de equilibrio (gibbsiano), y esto implica en su contexto que sus procesos son procesos cuyos estados inicial y final están enteramente determinados por unas condiciones de ligadura en relación a las cuales son precisamente estados de equilibrio (o sea, ‘estados naturales’, desde el punto de vista aristotélico). Dado que los estados de equilibrio-Gibbs son de por sí conectables por procesos reversible-Clausius, para los estados de equilibrio-Gibbs se puede determinar la entropía S clausiana: queda con ello garantizada la licitud de la introducción gibbsiana de la entropía S como magnitud para caracterizar los ‘estados naturales’ (o de equilibrio).

Otra novedad que introdujo Gibbs, vista su termodinámica en relación a la clausiana, es que las descripciones de las ligaduras de los sistemas no se refieren explícitamente a interacciones sistema-entorno. En vez de esto, Gibbs determina las ligaduras sistémicas indicando un conjunto de posibles valores de los parámetros de estado sistémico. Por ejemplo, Gibbs aplicó la 2ª ley de la termodinámica en su forma entrópica restringida a los sistemas adiabáticos, y la aplicó para sistemas tales que sea constante la energía de los mismos (como se argumenta más adelante, para este tipo de sistemas seguro que el proceso correspondiente es adiabático, aunque no sea cierto que en todo proceso adiabático se preserve la energía del sistema). Así, todas las leyes gibbsianas de los sistemas termodinámicos carecen de referencia explícita a las interacciones sistema-entorno, pero dado que a fin de cuentas tanto en el concepto gibbsiano de estado de equilibrio, como en el de ligadura termodinámica, están comprensivamente subyacentes las concepciones asociadas a las magnitudes termodinámicas gibbsianas, y que éstas se derivan de las termodinámicas clausianas (como se vislumbra más adelante), resulta que en los conceptos de ligadura termodinámica y estado de equilibrio-Gibbs subyace la concepción de interacción espaciotemporal sistema-entorno. No en vano dichos conceptos gibbsianos están inherentemente ligados a los conceptos asociados a los parámetros sistémicos de los sistemas termodinámicos. En efecto, sea por ejemplo el caso del concepto de ligadura termodinámica²⁵⁵; una ligadura termodinámica queda perfectamente determinada mediante una relación matemática entre parámetros asociados a las magnitudes termodinámicas gibbsianas, y a su vez éstas pueden derivarse de las magnitudes termodinámicas clausianas (como queda expuesto más adelante).

En definitiva, todo lo que planteó Gibbs no sale del contexto de la perspectiva según la cual el contenido físico es lo que rige la evolución de estados observacionales a pesar de que hay una parte del contenido de la termodinámica de Gibbs que no está en el contenido de la termodinámica de Clausius (como se vislumbra más adelante); ahora bien, la termodinámica de Gibbs no acapara estrictamente a la termodinámica clausiana, puesto que en su reestructuración Gibbs no acaba de explorar todo el contenido implícito de la termodinámica clausiana, a pesar de aprehenderla matemáticamente.

Por otra parte, dado que se puede pasar de la termodinámica clausiana a la gibbsiana sin cambiar el punto de vista fundamental epistemológico (como se vislumbra más adelante), necesariamente se ha de poder pasar de la gibbsiana a la clausiana sin cambio de punto de vista fundamental epistemológico (aunque variando los postulados fundamentales). Esto

²⁵⁵Al respecto de las ligaduras termodinámicas ver, por ejemplo, las páginas 22 y 23 de la siguiente obra neogibbsiana de H. B. Callen: *Termodinámica. Introducción a las teorías físicas de la termodinámica del equilibrio y de la temperatura irreversible*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

es algo paralelo al hecho de que es posible pasar, como señala Goldstein²⁵⁶, del Principio de Hamilton (uno de los principios variacionales propuestos para la mecánica) a las ecuaciones de Lagrange, y de éstas a la mecánica de Newton (al menos formalmente).

1.3. ► Comparación entre la termodinámica de Gibbs y la de Clausius correspondiente a la 1ª fase de su 2ª etapa ◀

Lo que sigue es una serie de análisis comparativos previos, de carácter general, sobre ambas termodinámicas, siendo en las subsecciones de esta sección donde la comparación se desarrolla según la metodología expuesta en secciones anteriores.

A pesar de que Gibbs y Clausius aplicaron perspectivas epistemológicas fundamentales afines en el fondo, y de que Gibbs tomara como punto de partida la propia termodinámica de la 2ª etapa de Clausius, se ha determinado que, en la perspectiva macroscópica clásica, con seguridad hay diferencias de contenido físico entre la termodinámica de la 2ª etapa clausiana y la de Gibbs.

Desde un punto de vista constructivista, lo esencial de la génesis de las diferencias de contenido físico entre ambas termodinámicas está en el hecho de que Gibbs intentó introducir en Termodinámica la idea aristotélica de ‘estado natural’, una idea no incluida de entrada en la termodinámica clausiana. Para conseguir tal propósito partiendo de la termodinámica de Clausius se puede recoger, como hizo Gibbs, una de las conclusiones de Clausius sobre la entropía S_U del Universo: la entropía del Universo tiende a adquirir un valor que es un máximo²⁵⁷. Esta conclusión en realidad no se infiere exclusivamente de los postulados de la termodinámica de Clausius, pues para llegar a ella es necesario añadir a éstos una serie de consideraciones desarrolladas por Kelvin²⁵⁸ al respecto del Universo como sistema particular (la conclusión de Kelvin al respecto no deja de ser un hecho relativo sólo al Universo como sistema termodinámico particular); en realidad, ateniéndonos exclusivamente a la termodinámica propiamente de Clausius, lo estrictamente inferible de los postulados termodinámicos de Clausius sobre el Universo es que su entropía S , como sistema adiabático que es, durante un período de tiempo dado cualquiera (acotado o no) aumenta o permanece constante, sin poderse especificar de entrada si aumenta indefinidamente o permanece constante. El paso de más que dio Gibbs al recoger la conclusión clausiana inspirada en Kelvin (de que la entropía S del Universo tiende a un máximo) fue generalizar la idea de que todo sistema adiabático tarde o temprano alcanzará un estado de equilibrio termodinámico al que le corresponde la entropía S es máxima posible a la que puede tender el sistema adiabático dado.

Al examinar la termodinámica de Gibbs se vislumbra que implícitamente Gibbs llegó a la conclusión, en el contexto más amplio de la propia Física, de que es propiamente específica de la termodinámica del equilibrio la propia estructura matemática implicada en el conjunto de las magnitudes termodinámicas de la termodinámica del gibbsiana equilibrio²⁵⁹. En consonancia con esto, Gibbs presenta implícitamente su entropía S como

²⁵⁶Ver Goldstein, H., *Mecánica clásica*, Editorial Reverté, 2002. Ver detalles bibliográficos en bibliografía.

²⁵⁷En la traducción estadounidense de la obra clausiana *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie* figura la siguiente aseveración: “The entropy of the universe strives to attain a maximum value”; ver detalles bibliográficos en la bibliografía. No obstante, hoy en día se sabe que el Universo se expande indefinidamente, por lo que no cabe pensar ahora en un máximo de entropía para el Universo. En la época de Gibbs no estaba contemplado que el Universo se expande indefinidamente.

²⁵⁸Ibidem..

²⁵⁹Esta idea fue aplicada para establecer las bases de la termodinámica de los agujeros negros estables. Resulta que hay una analogía estructural entre el conjunto de las magnitudes termodinámicas del equilibrio de Gibbs y el conjunto de las magnitudes de la física de los agujeros negros estables. Dada la estructura matemática de las fórmulas básicas de ambas físicas, y dado que en principio sólo las magnitudes termodinámicas del equilibrio gibbsiano tienen en exclusiva su estructura matemática, se consideraron factibles las siguientes correlaciones:

el único concepto físico métrico posible que cumple las propiedades matemáticas que le corresponden como magnitud termodinámica implicada en la estructura matemática de las magnitudes termodinámicas gibbsianas. En lo que respecta a la energía termodinámica E pasa algo similar en las consideraciones de Gibbs.

Dado que las características matemáticas de S y E , junto con sus relaciones matemáticas con las otras magnitudes termodinámicas, se suponen suficientes para identificarlas como magnitudes termodinámicas de Gibbs, Gibbs optó por introducir como primitivos los conceptos de E y S a modo de meras funciones inherentes a los sistemas termodinámicos, funciones cuyas variables son parámetros de estado termodinámicos gibbsianos.

En contrapartida, en Clausius E y S se presentan a fin de cuentas como resultado de metrificaciones concebidas en un determinado contexto epistemológico, es decir, al contrario de lo que ocurre en Gibbs, E y S están introducidas constructivamente (en sentido epistémico-empírico). Esto es, ocurre que en Clausius los conceptos de E y S se determinan constructivamente, y de manera relativamente inequívoca, en base al contexto epistémico-empírico de los conceptos observacionales de la termodinámica. Esto implica que con Clausius la génesis de E y S está mucho más explícita que en Gibbs, y menos sujeta a suposiciones extrateóricas.

Desde el punto de vista axiomático, las diferencias entre la termodinámica de Gibbs y la de Clausius atañen tanto al conjunto de conceptos primitivos como al de axiomas.

En cuanto a los respectivos núcleos axiomáticos, la diferencia principal estriba en los postulados más o menos implícitos de Gibbs en torno a la existencia de los estados de equilibrio y sus particularidades, lo cual es natural, puesto que la idea de ‘estado natural’ es el elemento que introdujo Gibbs en la historia de la Termodinámica.

A la hora de determinar el camino lógico-conceptual que lleva desde la termodinámica de Clausius a la termodinámica de Gibbs, los axiomas a considerar como axiomas de llegada son básicamente 2 principios (es decir, básicamente son 2 los que constituyen el núcleo de los axiomas de ‘llegada’ si se trata precisamente de llegar constructivamente a la termodinámica de Gibbs); sin embargo, también se han de considerar otros axiomas complementarios a estos dos, que están implicados implícitamente en la termodinámica de Gibbs (Gibbs no los expuso explícitamente).

En cuanto a la compatibilidad entre ambas termodinámicas, dado el planteamiento subyacente de Gibbs resulta esperable que, desde el punto de vista macroscópico clásico, **no haya incompatibilidades entre la termodinámica gibbsiana y la de procesos clausiana**. De hecho, la propia consistencia de la axiomatización de Julián Garrido²⁶⁰ es una constatación de la compatibilidad entre la termodinámica de Gibbs y Clausius. En efecto, la parte más importante del conjunto de los conceptos primitivos específicamente

T <-> gravedad en la superficie de horizonte de sucesos de un agujero negro (g)

U <->, masa del agujero negro (M)

S <-> área del horizonte de sucesos (A)

P <-> velocidad angular del agujero negro (ω)

V <-> momento angular del agujero negro (J)

Dadas estas correspondencias, se postuló la posibilidad (confirmada *a posteriori*) de que la entropía S de un agujero negro estable es proporcional al área A de su horizonte de sucesos.

Al respecto, ver por ejemplo, un artículo de Abhay Ashtekar: Gravitation Quantique (para detalles bibliográficos, ver bibliografía).

Al respecto ver, por ejemplo, Gravitation Quantique, de Abhay Ashtekar. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

²⁶⁰Ver de Julián Garrido Garrido su memoria de tesis doctoral *Axiomatización de la termodinámica del equilibrio* (publicada por la Universidad de Granada en 1983), o bien ver del mismo autor el artículo *Axiomatic Basis of Equilibrium Classical Thermodynamics* (publicado en la revista *Erkenntnis* en 1986. Para detalles bibliográficos, ver bibliografía.

termodinámicos (que Garrido denomina *primitivos específicos*) de la axiomatización de Garrido resulta de la unión de un conjunto de magnitudes presentes en la termodinámica de Gibbs (el conjunto $\{T, S, U^{261}\}$) con un conjunto de magnitudes presentes en la termodinámica de Clausius pero no en la de Gibbs (el conjunto $\{W, Q\}$). Por tanto, la axiomatización de Garrido lleva implícita una compaginación de la termodinámica de Gibbs con la de Clausius si además se tiene presente que Garrido explícitamente se refiere a los procesos cuasiestáticos (procesos consistentes en sucesiones de estados de equilibrio gibbsiano).

De dicha axiomatización puede decirse que satisface el requisito de que su ámbito está incluido estrictamente en la unión de los respectivos ámbitos de Clausius y Gibbs; además, conlleva un conjunto suficiente de correspondencias entre los respectivos conceptos de ambas termodinámicas.

Dada la compatibilidad entre ambas termodinámicas, se concluye que tanto la termodinámica gibbsiana del equilibrio como la de la 2ª etapa clausiana pueden vislumbrarse como partes propias de una misma teoría termodinámica cuyo contenido físico resulte de la unión de los contenidos físicos de ambas.

En cuanto a relaciones entre las magnitudes de ambas termodinámicas, la más fundamental es la que hay entre la entropía clausiana y la entropía gibbsiana. Para aprehenderla se ha de recordar un punto fundamental del planteamiento de Gibbs en su construcción termodinámica (ver anterior sección 1.2.3.1.): un estado de equilibrio será tal si apartarse de él implica $\Delta S_U < 0$ (aquí S_U es la entropía clausiana del Universo). Para aplicar este punto de partida en la construcción de una termodinámica variacional de variaciones virtuales diferenciales (al modo de las mecánicas variacionales) es necesario primero que la S clausiana sea diferenciable, y de hecho lo es (dado lo expuesto en apartados anteriores sobre S clausiana). Pero aparte de esta propiedad matemática es necesario que formen parte del dominio de la S clausiana los estados gibbsianos implicados en los desplazamientos diferenciales virtuales de Gibbs.

Como ya quedó acabado de detallar en la sección 7.2 de la 1ª parte, puede establecerse la entropía clausiana siempre y cuando los estados sistémicos estén adecuadamente parametrizados para cálculos de trabajos y transferencias caloríficas, que además puedan formar parte de un proceso reversible-Clausius. Así, si efectivamente la termodinámica gibbsiana es compatible con la clausiana, necesariamente la entropía gibbsiana ha de ser compatible con la introducción de parámetros asociados a los cálculos de trabajo y cantidad de calor, y además ha de tener un dominio incluido en el dominio de estados termodinámicos que puedan formar parte de procesos reversible-Clausius.

En lo que respecta a diferencias entre ambas termodinámicas cabe destacar una vez más, sobre todo, que el concepto central de entrada en Gibbs es el de equilibrio termodinámico, mientras que en Clausius ello es una idea que a lo sumo queda sugerida en algunos contextos. Un estado de equilibrio consiste en un estado que no varía en el tiempo en ausencia de cambios externos al sistema considerado; ahora bien, el concepto de equilibrio en Gibbs conlleva ciertas connotaciones específicas, y de hecho se distinguen varios tipos de equilibrio gibbsiano. Al respecto no cabe olvidar que Gibbs compaginó la S clausiana con la idea de equilibrio termodinámico introduciendo S como función de estado que resulta ser siempre máxima justo en el correspondiente estado de equilibrio termodinámico en relación a la ligadura $E = \text{cte}$.

Otra diferencia entre Clausius y Gibbs es que si un sistema no está en estado de equilibrio compatible con sus ligaduras, el sistema evolucionará seguro a un estado de equilibrio-Gibbs (algo que en el contexto clausiano no cabe esperar en principio); ahora

²⁶¹U es la energía E termodinámica.

bien, por definición de estado de equilibrio-Gibbs, de un estado de equilibrio-Gibbs no se pasa a otro estado de equilibrio-Gibbs a no ser que cambien las ligaduras impuestas sobre el sistema.

Por otra parte, en consonancia con las mecánicas basadas en principios variacionales, se supone que a cada configuración de ligaduras le corresponde, fijado el sistema termodinámico, sólo un posible estado de equilibrio (lo cual es otra hipótesis añadida respecto a la termodinámica de Clausius).

En este contexto resulta natural establecer una correspondencia unívoca entre las posibles ligaduras externas de un sistema y los posibles estados de equilibrio que puede adquirir el mismo. Así, en el contexto gibbsiano el cambio de estado de un sistema conlleva inherentemente cambiar sus ligaduras externas a las que está sometido, sin que sea necesario considerar explícitamente el 'paso' del tiempo. En consecuencia, como se expone más adelante, un cambio reversible de estado de un sistema termodinámico queda en Gibbs concomitante a un cambio paulatino de las ligaduras externas del sistema sin contrariar la formulación entrópica de la 2ª ley clausiana de la termodinámica; esto sólo puede traducirse en Gibbs, dada la correspondencia unívoca entre ligaduras externas y estados de equilibrio, en una sucesión continua de estados de equilibrio-Gibbs cuando tiene lugar un proceso reversible (mientras que en Clausius un proceso reversible no queda vislumbrado de esta manera).

En definitiva, puede compendiarse el conjunto de diferencias entre ambas termodinámicas destacando que en Gibbs se presupone que los estados de equilibrio existen y que de cualquier estado de no equilibrio se pasa inexorablemente a otro de equilibrio. Ahora bien, sea como sea, todo proceso en el que se pase de un estado de no equilibrio a otro de equilibrio ha de ser tal que se cumpla $\Delta S_U > 0$ (S_U : entropía clausiana del Universo).

El tiempo en la termodinámica de Clausius y en la de Gibbs

Tanto en la termodinámica de Clausius como en la de Gibbs el tiempo es una magnitud que no aparece explícitamente. De hecho, cuando en dichas termodinámicas se hace referencia a procesos se establece una sucesión ordenada de estados, quedando implícito que es temporal el orden de aparición de estados. Pero, tanto en una termodinámica como en la otra no hay suficiente exhaustividad como para abarcar todo lo que transcurre en el tiempo desde un punto de vista termodinámico. El motivo principal de ello estriba en que en ninguna de las dos están establecidas leyes que de manera generalizada permitan determinar $\forall t$ valores de magnitudes termodinámicas en función de la coordenada temporal t .

Desde un punto de vista teórico esto conlleva un vacío relativo de carácter fundamental, puesto que uno de los objetivos teóricos fundamentales de la Física es precisamente predecir lo que va a ocurrir en el tiempo (lo cual conlleva en principio poder determinar lo que ocurrió). La necesidad de superar este problema teórico resulta especialmente acuciante cuando se trata de establecer lo que va a ocurrir termodinámicamente en evoluciones conformadas por estados que no pueden formar parte de procesos reversible-Clausius, pues para tales tipos de evoluciones no puede aplicarse el enunciado entrópico de la 2ª Ley (que es un enunciado que sólo puede aplicarse para procesos que empiezan y acaban en estados que puedan formar parte de procesos reversibles), lo cual implica una serie limitación en lo relativo a lo que termodinámicamente pueda predecirse.

Ahora bien, aunque en ambas termodinámicas no aparezca el tiempo de manera explícita, hay diferencias relativas al tiempo entre Clausius y Gibbs. De hecho, en Gibbs el tiempo es una magnitud que está todavía más oculta que en Clausius. Ocurre que entre dos estados de equilibrio (que son los que interesan centralmente a Gibbs) siempre hay un

período intermedio (el correspondiente al denominado *tiempo de relajación*) durante el cual ni siquiera es tema de la teoría lo que valgan los valores de las magnitudes gibbsianas (de hecho, desde un punto de vista estricto no tiene sentido plantearse la existencia de los parámetros típicamente gibbsianos durante un tiempo intermedio de relajación). Además, por la propia concepción de equilibrio termodinámico, el transcurso del tiempo no queda reflejado de ninguna manera en un estado de equilibrio, por lo que no es necesario hacer siquiera referencia al tiempo a la hora de caracterizar un estado de equilibrio. Sin embargo, a pesar de ello, en la propia concepción de estado de equilibrio termodinámico la referencia al transcurso del tiempo está implícita para indicar precisamente que esencialmente hay equilibrio termodinámico precisamente porque ningún cambio termodinámico es concomitante al transcurso del tiempo mientras las ligaduras del sistema no cambien.

En definitiva, esta relevancia fundamental de los estados de equilibrio en Gibbs conlleva que el tiempo, una magnitud fundamental de la física, acabe extremadamente implícito ('oculto') en la formulación de la termodinámica gibbsiana. Ahora bien, sea como sea, inherente a todo concepto termodinámico gibbsiano está la idea de tiempo aunque sea sólo implícitamente. Como expuso Julián Garrido en su memoria de tesis doctoral, el tiempo siempre está subyacente en la termodinámica del equilibrio.

1.3.1. Comparación entre los conceptos fundamentales de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana y los fundamentales de la termodinámica de Gibbs

He aquí una tabla de los conceptos primitivos en Clausius y Gibbs, junto con sendas conjuntos de conceptos fundamentales no primitivos:

	Conceptos primitivas	Conceptos derivados fundamentales
Clausius	{W, Q, <i>t</i> , p, V, <i>m</i> }	{T, E, S}
Gibbs	{p, V, E, S, N} ²⁶²	{T}

TABLA IV

Dada la tabla IV, a la vista está que ni Clausius ni Gibbs fundamentaron explícitamente las magnitudes de trabajo (W), calor (Q), temperatura empírica (*t*), presión (P) y volumen (V). Estos es, no establecieron postulados para construir el conjunto {W, Q, *t*, P y V}.

Clausius no fundamentó los conceptos de trabajo y calor en base a otros²⁶³, pero por el uso que efectúa de éstos se vislumbra que sus concepciones al respecto son afines a las empleadas por Joule en lo referente a su famoso experimento de calentamiento de agua rotando palas giratorias; en contraste, en Gibbs no juegan ningún papel el trabajo y el calor salvo en el terreno de las interpretaciones de su teoría termodinámica. Por otra parte, a la vista también queda que las magnitudes de presión y volumen, heredadas de la mecánica, son magnitudes primitivas tanto en la termodinámica de Clausius como en la de Gibbs. La temperatura empírica *t* no juega ningún papel en la termodinámica de Gibbs, pero en ella sí juega papel, al igual que en Clausius, la temperatura absoluta T, la cual está fundamentada a partir de otras magnitudes en ambas termodinámicas, pero de diferente manera.

²⁶²Moulines clarificó con *A Logical Reconstruction of simple equilibrium thermodynamics* el conjunto de los conceptos primitivos de la termodinámica gibbsiana.

²⁶³Ver el siguiente artículo de Ulises Moulines: *The crystallization of Clausius's phenomenical thermodynamics* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía).

La magnitud de número de moles (N) es en Gibbs primitiva. N es un concepto heredado de la Química (y es que uno de los objetivos claves de Gibbs era aplicar la Termodinámica para la Química), mientras que en Clausius la masa m es una magnitud primitiva que él especialmente emplea en lo referente a fluidos no gaseosos.

Que Gibbs introdujera *de facto* E y S como magnitudes primitivas no implica que no puedan identificarse de alguna manera desde fuera de su termodinámica como magnitudes de la termodinámica de Gibbs (sobre todo si se tiene en cuenta lo introducido en esta memoria acerca del concepto de magnitud primitiva de una teoría); de hecho, no tendría sentido que una teoría sobre la realidad física se basase en conceptos que no pudiesen ser identificados de alguna manera en el ámbito de lo experimentable en el mundo físico.

Se ha considerado que Gibbs introdujo implícitamente (y de manera extrateórica) los conceptos de presión (p), volumen $n(V)$, nº de moles (N), energía termodinámica (E) y entropía termodinámica (S) como el único juego de conceptos métricos asociados a los sistemas termodinámicos para los que tienen sentido y son verdaderos los enunciados de postulados I y II de Gibbs, así como los enunciados adicionales que introdujo para el ámbito de los gases ideales. Paralelamente a esta afirmación puede considerarse que Clausius introdujo los conceptos de trabajo, calor, temperatura empírica, presión, volumen y masa como los únicos conceptos métricos para los que tienen sentido, y son verdaderos, los postulados que sustentan sendas construcciones de los conceptos de energía termodinámica y entropía termodinámica así como el *enunciado de Clausius*.

-Cómo llegar desde Clausius al concepto de temperatura absoluta T de Gibbs:

Gibbs introdujo el concepto de temperatura absoluta T como magnitud derivada de E y S ; lo hizo implícitamente, y como función empíricamente interpretable (fundamentada en base a los conceptos de E y S) en el dominio de estados de equilibrio. He aquí la definición gibbsiana de temperatura absoluta T (que ya fue expuesta en la sección 10.2. de

la 1ª parte):

$$T \overset{def.}{\longleftrightarrow} \left(\frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r},$$

siendo N_1, N_2, \dots, N_r las respectivas cantidades de moles de las sustancias químicas presentes.

■ Es clave considerar que esta definición de temperatura fue introducida para sistemas simples. En el contexto de Gibbs una condición que ha de cumplir un sistema simple es que los valores de sus parámetros intensivos estén distribuidos uniformemente en el espacio ocupado por el cuerpo del sistema, lo cual implica a su vez que todas las componentes de cizalladura elástica²⁶⁴ y cualesquiera otros parámetros mecánicos análogos tengan valor cero.

Puesto que en Gibbs la temperatura absoluta T se introduce con una definición, T en Gibbs es concepto derivado (de la entropía termodinámica S y la energía termodinámica E).

En lo que respecta a la termodinámica de Clausius tomada como punto de partida, resulta de entrada que, para un proceso termodinámico infinitesimal se cumple la igualdad

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \text{ y que en general } Q = \Delta E - W.$$

Si nos atenemos a sistemas simples a volumen constante, se cumple según Clausius que $Q = \Delta E$. En efecto, considerando la misma fórmula newtoniana de trabajo de la que se deduce $W_{ext} = \int p \cdot dV$ en fluidos homogéneos, se llega a la conclusión de que en un sistema simple gibbsiano también se ha de cumplir $W_{ext} = \int p \cdot dV$. De aquí se deduce que

²⁶⁴La **cizalladura elástica** caracteriza el cambio de forma que experimenta un material elástico cuando se aplican **esfuerzos cortantes**.

estando la presión p uniforme en todo el sistema se ha de cumplir $W_{\text{ext}} = 0$ si no hay variación de volumen: $Q = \Delta E$ a volumen constante para un sistema simple gibbsiano.

Por otra parte, considerando $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ y que $Q = \Delta E$ a volumen constante, se deduce

$$\text{finalmente} \quad T = \frac{dQ_{\text{rev}}}{dS} = \left(\frac{\partial E_{\text{Gibbs}}}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}$$

1.3.2. ¿Cómo pasar de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana al Principio I de Gibbs?

Analíticamente, el *Principio I de Gibbs* se puede expresar de la siguiente manera:

Para todo sistema termodinámico simple se cumple

$$dE_{\text{Gibbs}} = \frac{\partial E_{\text{Gibbs}}}{\partial S_{\text{Gibbs}}} dS_{\text{Gibbs}} + \frac{\partial E_{\text{Gibbs}}}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^N \frac{\partial E_{\text{Gibbs}}}{\partial m_j} dm_j,$$

siendo E_{Gibbs} la energía termodinámica de Gibbs, $\{m_j\}$ el conjunto de sendas masas de los componentes del sistema dado. Las masas m_j están en calidad de cantidad de sustancia, por lo que son respectivamente proporcionales a sendos moles N_j de los componentes del sistema.

Antes de determinar un camino lógico-conceptual que lleve de Clausius al *Principio I de Gibbs*, se detalla un punto clave del contenido implícito de este postulado. Según este postulado, la energía termodinámica E_{Gibbs} es una función que depende de las variables (de estado del sistema) S_{Gibbs} , V y N_i como variables explícitamente independientes. Esto es, según el *Principio I de Gibbs*, para conocer E_{Gibbs} no basta con conocer la dependencia de E_{Gibbs} respecto a S_{Gibbs} y V (ni siquiera conociendo además la dependencia de S_{Gibbs} de N_i y la de V de N_i); en el contexto gibbsiano siempre es necesario también conocer explícitamente la dependencia de E_{Gibbs} con respecto a N_i , para acabar de determinar los valores de la propia función E_{Gibbs} . Los análisis dilucidatorios muestran que esta proposición implícita en el *Principio I de Gibbs* no puede inferirse de los postulados de la termodinámica de Clausius. Por tanto, han de adicionarse nuevos elementos en la termodinámica de Clausius para pasar de Clausius a dicho postulado.

Como se detalla más adelante, de los análisis dilucidatorios efectuados se ha llegado a la conclusión de que para llegar al concepto de energía termodinámica de Gibbs desde Clausius no sólo se ha de aplicar una serie de postulados y conceptos clausianos (como los de calor y trabajo); además, se ha de añadir un nuevo concepto métrico (que se denomina *trabajo químico* $W_{\text{químico}}$) que no está en la termodinámica de Clausius, junto con 3 postulados adicionales.

Gibbs, en su ambición de establecer un enfoque termodinámico de la química (Termodinámica química) se dio cuenta de manera diáfana de que los microconstituyentes de cualquier sustancia determinada tienen en su seno un tipo de energía específica en cuanto microconstituyentes de la misma. Por ejemplo, cuando se introduce hidróxido de sodio (NaOH) en agua, y se rompen los enlaces de su estructura cristalina de enlaces, se manifiesta una cierta cantidad de energía térmica por mol de hidróxido de sodio introducido (que calienta el agua), y este fenómeno tiene lugar precisamente por el hecho de haber introducido cierto tipo de sustancia (el NaOH), y no por haber activado algún proceso que afecte por igual cualquier tipo de sustancia. Así, esta manifestación de energía no tiene nada que ver con la energía cinética presente en los microconstituyentes, que es algo que sí está inherentemente asociado a cualquier tipo de sustancia (la energía cinética de un microconstituyente no depende de si el mismo es una molécula de agua o de glucosa o de si es un ión formando parte de una red cristalina de cloruro de sodio, por ejemplo).

Es cierto que desde Mayer y Joule ya estaba extendida la idea de una energía interna en los sistemas termodinámicos que puede manifestarse de multitud de maneras, y que la

misma también estaba presente en Clausius, como puede constatarse, por ejemplo, con su exposición de las leyes que rigen los fenómenos asociados a los termopares. Sin embargo, lo que se infiere de los escritos de Clausius considerados hasta ahora para este proyecto es que Clausius nunca imaginó la idea de energía interna fuera del contexto de las transformaciones calor-trabajo.

Fue con Gibbs que la idea de energía interna se formuló de manera precisa y formal en el contexto de la teoría atómica química. Al introducir la idea de energía interna en el contexto de la teoría atómica química amplió el dominio de dicha idea más allá del de las transformaciones calor-trabajo mecánico. En Gibbs, la idea de energía interna en el contexto de la Química se traduce en la idea de que la propia introducción (o substracción) en un sistema termodinámico de cierto tipo de microconstituyentes (átomos, moléculas, etc.) varía la energía interna de un sistema, de manera que por el solo hecho de haber introducido o sustraído cierta cantidad de especies químicas puede producirse seguidamente transferencia calorífica y/o de trabajo, es decir, que los microconstituyentes de las especies químicas pueden variar la energía termodinámica clausiana incluso introduciéndolos sin energía cinética alguna.

Estos procesos de variación de cantidad de materia ligados inherentemente a variación de energía interna son aquí denominados procesos de *acción química*. Las acciones químicas se determinan observacionalmente por los efectos que *a posteriori* pueden producir de carácter térmico o mecánico, y a fin de cuentas un efecto térmico observacionalmente siempre se puede traducir en algún tipo de desplazamiento (como es el caso de las dilataciones que se producen al medir la temperatura de un cuerpo con un termómetro). De esta manera, similarmente a cómo se determinan empíricamente cantidades de calor pueden determinarse empíricamente cantidades de acción química, y de aquí se obtiene la base para establecer una relación de equivalencia sobre la que construir una magnitud que no introdujo Clausius: el trabajo químico $W_{químico}$ (magnitud sí presente en los planteamientos gibbsianos). Así, un elemento a añadir para pasar de la termodinámica de Clausius a la de Gibbs es dicha relación de equivalencia referida.

Dado lo anterior, se plantea entonces que existe un tipo de proceso, que se denomina *acción química*, asociado a la energía interna de los microconstituyentes de las especies químicas, tal que

- para todo proceso de acción química existe un proceso de trabajo mecánico tal que éste es equivalente (en base a una relación de equivalencia) al proceso dado de acción química.
- para todo proceso de acción química existe un proceso calorífico tal que es equivalente (por relación de equivalencia) al proceso dado de acción química.

Ampliación del concepto clausiano de E

De lo anterior se colige que entre los procesos de trabajo mecánico, caloríficos, y ciertos procesos denominados aquí *de acción química*, existe una trilogía de relaciones de equivalencia que Clausius no llegó a introducir en su termodinámica. Por ejemplo, el fenómeno de ósmosis, importante en fisiología, puede considerarse resultado de una transformación de acción química en trabajo mecánico; y el calentamiento de agua al introducirle hidróxido de sodio puede considerarse resultado de una transformación de acción química en acción calorífica. Dicha trilogía puede representarse con el siguiente diagrama:

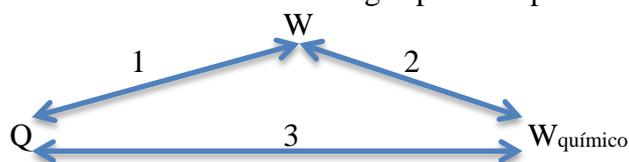


DIAGRAMA 21

Las flechas dobles del diagrama representan relaciones de equivalencia entre sendos procesos asociados directamente a las magnitudes que aparecen en dicho esquema.

La relación de equivalencia correspondiente a la flecha 1 del diagrama 19 es la de equivalencia clausiana entre Q y W asociada a PQW (principio presente en Clausius). Ahora bien, sendas relaciones de equivalencia asociadas a los pares $(W, W_{\text{químico}})$ y $(Q, W_{\text{químico}})$ corresponden a dos principios de equivalencia que no están presentes en la termodinámica de Clausius, ni explícitamente ni implícitamente. Estos dos principios de equivalencia adicionales son aquí denominados *Principio adicional 1* y *Principio adicional 2*. Se desprende que para pasar de Clausius al *Principio I de Gibbs* es necesario introducir al menos dos postulados adicionales que no están en Clausius que sustenten las otras dos relaciones de equivalencia de la trilogía aparte de la del par (Q, W) :

Postulado adicional 1: Principio de Interconversión y Equivalencia de W y $W_{\text{químico}}$.

Postulado adicional 2: Principio de Interconversión y Equivalencia de Q y $W_{\text{químico}}$.

■ Una vez construída empíricamente la magnitud $W_{\text{químico}}$ e introducidos empíricamente los postulados 1 y 2 adicionales, *a posteriori* el valor de la magnitud $W_{\text{químico}}$ correspondiente a un proceso Pr dado cualquiera comprendido entre dos estados e_i y e_f se puede determinar de manera afín a cómo introdujo Born la magnitud de calor.

Sea W_{puro} la cantidad de trabajo en un proceso que conecta e_i y e_f y en el que no hay ni proceso calorífico ni proceso de acción química (proceso adiabático en un sentido generalizado). Sea W_{Pr} la cantidad de trabajo mecánico asociado al proceso Pr ; sea Q_{Pr} la cantidad de calor asociado al proceso Pr . Entonces, $W_{\text{químico}} = W_{\text{puro}} - W_{\text{Pr}} - Q_{\text{Pr}}$. Dada esta igualdad, a partir de magnitudes clausianas puede *a posteriori* introducirse $W_{\text{químico}}$ como magnitud tal que $W_{\text{químico}} \equiv W_{\text{puro}} - W_{\text{Pr}} - Q_{\text{Pr}}$. De esta introducción *a posteriori* de $W_{\text{químico}}$ puede deducirse que $W_{\text{químico}}$ es una magnitud aditiva.

Una vez asentados los tres principios de equivalencia a aplicar: PQW , postulado adicional 1 y postulado adicional 2, se estará en condiciones de establecer dos a dos cantidades equivalentes de trabajo mecánico con trabajo químico, de calor con trabajo químico, y de calor con trabajo. Una vez llegados a este punto, para llegar a un concepto de energía termodinámica que abarque las equivalencias entre los procesos macroscópicos señalados, se ha de efectuar seguidamente otra operación lógico-conceptual homóloga a una que se realiza en la construcción de la energía E termodinámica de Clausius, o sea, homóloga a la introducción de la restricción del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* al dominio de los procesos caloríficos y de trabajo mecánico (máquinas térmicas). Así se ha de introducir un principio de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie ampliado al ámbito que incluya también los procesos de acción química, además de los caloríficos y los de trabajo. Este principio ampliado de imposibilidad queda contenido en el siguiente enunciado que también implica PQW y los postulados adicionales 1 y 2 introducidos anteriormente:

No es posible que en un ciclo que afecte a un sistema termodinámico dado cualquiera la suma neta de cantidades de calor transferidas con cantidades de trabajo transferidos y cantidades de acción química transferidas sea diferente de 0.

■ Así se ha de incluir otro postulado adicional (***postulado adicional 3***) que conjuntado con PQW , el postulado adicional 1, el postulado adicional 2 y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* del contexto de Clausius dé lugar a dicho principio ampliado de imposibilidad.

Postulado adicional 3:

a) No es posible que en un ciclo que efecte a un sistema termodinámico dado cualquiera, tal que sólo haya transferencias de calor y transferencias de acciones químicas, no sea nula la suma de las cantidades de calor transferidas con las de acciones químicas transferidas.

b) No es posible que en un ciclo que efecte a un sistema termodinámico dado cualquiera, tal que sólo haya transferencias de trabajo y de acciones químicas, no sea nula la suma de las cantidades de trabajo transferidas con las de acciones químicas transferidas.

■ Dada la homología entre los dos primeros principios adicionales y PQW , dada la homología del principio ampliado de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie con el principio de imposibilidad del contexto clausiano, y dado que tanto W como Q son funciones diferenciales²⁶⁵ respecto de los parámetros con los que se calculan, se colige que $W_{químico}$ es una función diferencial respecto de los parámetros con los que se calcule. Puede entonces construirse, de manera homóloga a como se construye el concepto métrico de energía termodinámica clausiana (ver capítulo 3 de la parte 1), un nuevo concepto de energía termodinámica E' (que es ampliación de la energía termodinámica clausiana pero no es todavía la energía termodinámica gibbsiana) tal que se cumple que es una función diferencial de estado (respectos a los parámetros con los que se calcule Q , W y $W_{químico}$) y

$$dE' = dW + dQ + dW_{químico}$$

Dados los postulados de Clausius que se han de aplicar para pasar de su termodinámica al concepto gibbsiano de E , se vislumbra que no es en absoluto necesaria la aplicación del *Principio 0* para ello.

Por otra parte, es importante destacar que E' , al igual que la energía termodinámica de Clausius, es una función de estado. Esto queda constatado de manera similar a cómo se constata que es función de estado la energía termodinámica de Clausius (ver proposición IV del capítulo 3 de la 1ª parte).

Para acabar de establecer un camino lógico-conceptual que lleve desde Clausius al *Principio I de Gibbs* es necesario, a continuación, añadir más postulados adicionales. Así, a continuación se presenta el siguiente postulado:

Postulado adicional 4:

Las interacciones asociadas al trabajo químico $W_{químico}$ conllevan sólo procesos \mathfrak{P}_{RC} .

■ Es decir, las interacciones asociadas a los procesos químicos (incluyendo también las asociadas a corrientes eléctricas (reacciones redox, ósmosis, etc.) son todas reversible-Clausius de por sí (postulado adicional 4). Esto es clave para lo que sigue.

Dado el postulado adicional 4, se pueden establecer dos conceptos T' y S' que respectivamente son ampliación en el contexto del concepto de *acción química* de los conceptos clausianos de temperatura absoluta T y entropía S . Más adelante, los resultados de dichas ampliaciones, T' y S' , son restringidos al dominio de los estados de equilibrio-Gibbs, obteniéndose finalmente los conceptos de temperatura gibbsiana y entropía gibbsiana (ambos realmente diferentes a sus homólogos en el contexto clausiano).

La construcción del concepto de T' se puede realizar de manera homóloga a cómo se realiza la construcción del concepto de T , pero ahora se hace referencia aun concepto generalizado de trabajo $W_{general}$ que abarca el de trabajo mecánico y el trabajo químico $W_{químico}$, lo cual implica establecer un concepto de rendimiento basado en dicho concepto de trabajo generalizado, así como una ampliación del Principio de Carnot que también esté basado en dicho concepto.

²⁶⁵Que tanto W como Q son funciones diferenciales en la termodinámica de Clausius lo constató Moulines en su artículo *The crystallization of Clausius's phenomenological thermodynamics* (ver detalles bibliográficos en la bibliografía). En el mencionado artículo Moulines examina la termodinámica de Clausius del período 1850-1854, período en el que se empieza a gestar la introducción clausiana de la magnitud E de energía (en una época en la que Kelvin ya había introducido la base conceptual de E). Como comenta Moulines, en dicho período introduce Clausius un principio de equivalencia entre calor y trabajo, pero no deja Clausius explícito si este principio de equivalencia abarca la imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie o no. Sea como sea, por otros enunciados de Clausius no presentes en dicho artículo se constata que Clausius tenía en mente dicha imposibilidad en el contexto de las máquinas térmicas.

Aprovechando el *postulado adicional 1* anterior, el concepto generalizado de trabajo ($W_{gener.}$) resulta de establecer una relación de equivalencia entre el trabajo mecánico y el trabajo químico. Dado esto, puede demostrarse $W_{gener.} = W + W_{químico}$ (como referencia para demostrarlo, ver sección 3.2. de la parte 1).

La ampliación del concepto clausiano entrópico S en el contexto de la *acción química* requiere ampliar previamente la relación de equivalencia subyacente en el concepto entrópico clausiano S . Dicha ampliación se realiza aquí en dos partes. En la 1ª se introduce, aprovechando el *postulado adicional 1* anterior, un concepto generalizado de trabajo ($W_{gener.}$) que resulta de establecer una relación de equivalencia entre el trabajo mecánico y el trabajo químico. Dado esto, puede demostrarse $W_{gener.} = W + W_{químico}$ (como referencia para demostrarlo, ver sección 3.1. de la parte 1). Introducido el trabajo generalizado $W_{gener.}$, se introduce seguidamente el concepto de *transformación* $W_{gener.}-Q$ como concepto homólogo al de transformación clausiana $W-Q$ (como referencia para la introducción del concepto de transformación $W_{gener.}-Q$, ver el capítulo 4 de la 1ª parte). Del concepto de transformación $W_{gener.}-Q$ puede introducirse, de manera similar a lo expuesto en los capítulos 6 y 7 de la 1ª parte para introducir el concepto clausiano S , un concepto entrópico S' nuevo que de hecho es una ampliación del concepto de S , puesto que implica el concepto de interacción química (no incluida en la termodinámica clausiana). El camino para construir el concepto de S' puede establecerse a partir de lo expuesto en los capítulos 6 y 7 de la 1ª parte sustituyendo W por $W_{gener.}$; ahora bien, ahora el sistema de referencia conviene que sea estrictamente un conjunto arbitrario de gases ideales químicamente diferentes.

Siguiendo un camino similar a lo expuesto en los capítulos 6 y 7 de la parte 1, puede demostrarse entonces que $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$, con e_i y e_f estados termodinámicos determinados con los parámetros establecidos para calcular Q , W y $W_{gener.}$. Así, de la igualdad anterior se obtiene $dQ_{rev} = T' \cdot dS'$.

Respecto a procesos reversible-Clausius en general, sustituyendo dQ_{rev} por $T' \cdot dS'$ en la igualdad $dE' = dW + dQ + dW_{químico}$ se obtiene $dE' = dW + T' \cdot dS' + dW_{químico}$.

Seguidamente, se constriñe el dominio de procesos reversible-Clausius a considerar al dominio de procesos reversible-Clausius en los que se cumple $dW = -p \cdot dV$, siendo p la presión que presenta al sistema en caso de presión uniforme, y V volumen del mismo. Así, en cierto subdominio de procesos reversible-Clausius (el más habitual en el contexto de los procesos reversible-Clausius), se cumple $dE' = -p \cdot dV + T' \cdot dS' + dW_{químico}$.

Seguidamente se introduce un nuevo postulado adicional, el postulado adicional 5, que es válido en el mismo contexto de procesos reversible-Clausius en el que es válida la igualdad $dW = -p \cdot dV$.

Postulado adicional 5:

En procesos reversible-Clausius para los que se cumple $dW_i = -p_i \cdot dV_i$

$$dW_{químico i} = (factor\ intensivo)_i \cdot dN_i,$$

siendo i índice numérico para indicar la especie química cuya cantidad de materia varía en el desarrollo de la acción química correspondiente, N_i el número de moles de la especie química i referida, y siendo $(factor\ intensivo)_i$ un factor que es función diferenciable cuyas variables independientes son los parámetros extensivos de estado termodinámico (que resultan ser los mismos parámetros extensivos con los que se determinan Q_{Gibbs} y W_{Gibbs}). En el contexto de la formulación gibbsiana se denomina *potencial químico i* (μ_i) al término $(factor\ intensivo)_i$.

■ Sustituyendo $\delta W_{\text{químico}}$ por $\sum_{i=1}^{i=N} \delta W_{\text{químico } i}$ y $\delta W_{\text{químico } i}$ por $(\text{factor intensivo})_i \cdot dN_i$, en $dE' = -p \cdot dV + T' \cdot dS' + \delta W_{\text{químico}}$, se obtiene entonces, para el dominio de procesos reversible-Clausius en los que se cumple $\delta W = -p \cdot dV$, habiendo considerado también que $W_{\text{químico}}$ es una magnitud extensiva,

$$dE' = -p \cdot dV + T' \cdot dS' + \sum_{i=1}^{i=N} (\text{factor intensivo})_i \cdot dN_i \quad (\text{Igualdad } *).$$

De la igualdad (*) se vislumbra que la introducción de la acción química también implica aumentar, respecto a la termodinámica de Clausius, el número de parámetros necesarios para describir los estados termodinámicos. Así, los estados termodinámicos pasan ahora a tener los parámetros asociados a la termodinámica de Clausius más los correspondientes a la determinación de $W_{\text{químico}}$. Más adelante se expone que los parámetros para determinar $W_{\text{químico}}$ en Gibbs son, dado lo expuesto, sendos potenciales químicos de las especies químicas que constituyen el sistema, y sendos números de moles de las especies químicas que constituyen el sistema.

La ampliación dada del conjunto de parámetros de estado conlleva que los conceptos de reversibilidad-Clausius e irreversibilidad-Clausius se apliquen ahora en base a un conjunto ampliado de parámetros que incluye los asociados a la determinación de $W_{\text{químico}}$.

Restricción del concepto de E' para obtener la energía termodinámica gibbsiana E_{Gibbs}

Ahora bien, como se expone en las secciones subsiguientes, para llegar al *Principio I de Gibbs* es necesario restringirse al contexto de los procesos cuasiestáticos (ver sección siguiente para detalles sobre lo que son procesos cuasiestáticos), por lo que tanto E' como las concepciones clausianas aplicadas han de ser restringidas a los procesos cuasiestáticos. Esto es, para introducir la energía termodinámica gibbsiana E_{Gibbs} es necesaria una restricción de los conceptos de W , Q y $W_{\text{químico}}$ al contexto de los procesos cuasiestáticos, y una restricción al mismo contexto tanto de PQW como del Principio del contexto clausiano de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie, así como de los postulados adicionales 1, 2, 3, 4 y 5; ahora bien, dado que todo proceso cuasiestático es \bar{P}_{RC} (como se argumenta más adelante), los resultados asociados a los procesos \bar{P}_{RC} en general también son válidos para los procesos cuasiestáticos (de todas maneras, es importante recalcar que en la termodinámica de Gibbs no está presente el concepto de proceso \bar{P}_{RC}). Así, se ha de hacer un paso intermedio, antes de pasar al contexto gibbsiano, consistente en restringir dichos conceptos, principios y postulados al contexto de los procesos \bar{P}_{RC} , realizando seguidamente las correspondientes restricciones al contexto de los procesos cuasiestáticos. Con posterioridad a ello se construye un concepto de energía termodinámica sobre tales concepciones y postulados restringidos al ámbito de los procesos cuasiestáticos (ver en secciones siguientes el concepto de proceso cuasiestático de Gibbs).

Sea W_{Gibbs} la restricción de W al contexto gibbsiano; sea Q_{Gibbs} la restricción de Q al contexto gibbsiano, y sea $W_{\text{químico Gibbs}}$ la restricción de $W_{\text{químico}}$ al contexto gibbsiano (en la sección 2.1. de la parte 4 está expuesta la construcción empírica de los conceptos de Q_{Gibbs} , W_{Gibbs} y $W_{\text{químico Gibbs}}$ con detalle). Dado lo expuesto anteriormente en esta sección, puede introducirse lícitamente el siguiente diagrama para las relaciones de equivalencia e interconversión asociadas Q_{Gibbs} , W_{Gibbs} y $W_{\text{químico Gibbs}}$:

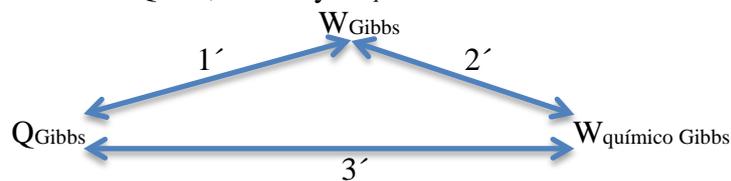


DIAGRAMA 22

Las flechas dobles que figuran en el anterior esquema representan relaciones de equivalencia entre los procesos asociados directamente a las magnitudes que aparecen en el mismo diagrama.

La relación de equivalencia correspondiente a la flecha 1' del diagrama es una restricción gibbsiana, asociada al par (Q_{Gibbs}, W_{Gibbs}) , de la relación de equivalencia clausiana asociada a PQW . Comentario similar en relación a sendas relaciones de equivalencia gibbsianas de los pares $(W_{Gibbs}, W_{químico\ Gibbs})$ y $(Q_{Gibbs}, W_{químico\ Gibbs})$.

En definitiva, de manera afín a cómo se construye el concepto clausiano de energía termodinámica (ver capítulo 3 de la 1ª parte), se puede construir un nuevo concepto de energía termodinámica E_{Gibbs} aplicando tres principios de equivalencia y dos de imposibilidad: una restricción de PQW al contexto gibbsiano, una restricción al contexto gibbsiano del principio clausiano de imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie, una restricción al contexto gibbsiano del postulado adicional 1 introducido anteriormente, una restricción al contexto gibbsiano del postulado adicional 2 introducido anteriormente, así como sendas restricciones al contexto gibbsiano de los postulados adicionales 3, 4 y 5.

Finalmente, una vez llegado al concepto gibbsiano de energía termodinámica (E_{Gibbs}), se 'retiran' del núcleo explícito de conceptos gibbsianos sendos conceptos restringidos de Q , W y $W_{químico}$, de manera que tales conceptos restringidos quedan como conceptos subyacentes (o implícitos) y extrateóricos respecto de la termodinámica gibbsiana, pero asociados a la construcción empírica de los conceptos primitivos de la termodinámica de Gibbs; sin embargo, se ha de recalcar que al retirar dichos conceptos también se retiran implícitamente los postulados en los que están implicados dichos conceptos, por lo que los postulados correspondientes de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie quedan también fuera²⁶⁶. De todas maneras, formalmente estos conceptos 'retirados' pueden reintroducirse como magnitudes derivadas en la termodinámica de Gibbs, pero sin el contenido físico originario.

Es necesario recalcar que Q_{Gibbs} se construye empíricamente sin considerar el *Principio 0* (ver sección 2.1. de la parte 4). Como se vislumbra más adelante, la introducción empírica de Q_{Gibbs} se sustenta en experimentos físicos, y no se basa en una definición inspirada a su vez en una ley en la que están implicadas otras magnitudes.

Una vez construída empíricamente la magnitud de Q_{Gibbs} , *a posteriori* el valor de la magnitud Q_{Gibbs} correspondiente a un proceso Pr dado cualquiera comprendido entre dos estados e_i y e_f se puede determinar de manera afín a cómo introdujo Born la magnitud de calor.

Sea $W_{adiabático\ Gibbs}$ la cantidad de trabajo transferido a un sistema en proceso cuasiestático totalmente carente de interacciones no mecánicas que conecta e_i y e_f , sea W' la cantidad de trabajo puramente mecánico que se desarrollaría concomitantemente a la interacción calorífica que habría en un proceso que conectase e_i con e_f sin haber interacciones químicas. Entonces resulta que se cumple $Q_{Gibbs} = W_{adiabático\ Gibbs} - W'$. Dada esta igualdad, a partir de magnitudes clausianas (la de trabajo W clausiana) puede introducirse Q_{Gibbs} *a posteriori* como magnitud tal que $Q_{Gibbs} \equiv W_{adiabático\ Gibbs} - W'$ (notar que de esta manera se define Q_{Gibbs} a partir de magnitudes clausianas pero teniendo en

²⁶⁶En el capítulo 3 ya se vio que las termodinámicas gibbsianas en general no albergan ningún principio de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie, de manera que el contenido físico de las termodinámicas gibbsianas no alberga todo el contenido físico del Principio de Conservación de la Energía. De todas maneras, también se ha de decir que en lo relativo a contenidos físicos asociados a la magnitud de energía termodinámica no todas las termodinámicas gibbsianas son iguales. Por ejemplo, la de Tisza y la axiomatización de Moulines tienen más contenido físico relativo a la energía termodinámica que la de Callen en relación a lo mismo (ver capítulo 3).

cuenta un concepto no presente en Clausius). De esta introducción *a posteriori* de Q_{Gibbs} puede deducirse que Q_{Gibbs} es una magnitud aditiva.

A pesar de que los valores de Q_{Gibbs} puedan obtenerse de valores de trabajo, de entrada no se considera Q_{Gibbs} como magnitud derivada, puesto que su introducción conceptual es empírica. Otra cosa es que *a posteriori* decidieran Gibbs y los neogibbsianos no introducir Q_{Gibbs} como magnitud fundamental de base empírica.

A posteriori, $W_{químico\ Gibbs}$ se puede determinar restringiendo al dominio de los procesos cuasiestáticos la identidad, ya establecida, $W_{químico} \equiv W_{Puro} - W_{Pr} - Q_{Pr}$.

En relación al concepto de W_{Gibbs} , se ha considerado que en la termodinámica de Gibbs son conceptos genuinamente primitivos los de presión p y volumen V para sistemas homogéneos, que son conceptos directamente heredados de la mecánica newtoniana. Así, puede plantearse en el propio contexto gibbsiano un concepto físico gibbsiano de proceso de trabajo tomando como referencia el contenido físico de la fórmula clausiana de δW para fluidos homogéneos²⁶⁷: $\delta W = -p_{ext} \cdot dV$. De dicha fórmula de trabajo puede obtenerse otra²⁶⁸ por ampliación del dominio empírico al ámbito de los sistemas compuestos, incluyendo los *continuum* de sistemas simples.

Una vez establecidos los conceptos métricos de W_{Gibbs} , Q_{Gibbs} y $W_{químico\ Gibbs}$, así como los postulados y principios mencionados restringidos al contexto gibbsiano, y determinado el concepto de E_{Gibbs} , se obtiene entonces lo siguiente (considerando la diferenciabilidad de W_{Gibbs} , Q_{Gibbs} y $W_{químico\ Gibbs}$):

$$dE_{Gibbs} = \delta W_{Gibbs} + \delta Q_{Gibbs} + \delta W_{químico\ Gibbs}$$

Establecimiento de la igualdad del Principio I de Gibbs partiendo de la igualdad (*) de esta sección

Como ya se indicó, la igualdad (*) dada está establecida en el contexto de los procesos reversible-Clausius para los que es válido $\delta W = -p \cdot dV$. Ahora bien, los procesos cuasiestáticos de Gibbs son también procesos \mathcal{P}_{RC} en los que se cumple $\delta W = -p \cdot dV$ (al respecto ver la sección 1.3.3. de esta parte). Este punto es fundamental, pues permite

deducir la igualdad $dE_{Gibbs} = -p \cdot dV + T_{Gibbs} \cdot dS_{Gibbs} + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \cdot dN_i$ de la igualdad (*). En efecto,

introducida la igualdad $dE_{Gibbs} = \delta W_{Gibbs} + \delta Q_{Gibbs} + \delta W_{químico\ Gibbs}$, puesto que δW_{Gibbs} es restricción de δW al contexto de procesos cuasiestáticos, puesto que δQ_{Gibbs} es restricción de δQ al contexto de procesos cuasiestáticos, dado que $\delta W_{químico\ Gibbs}$ es restricción de δW al contexto de procesos cuasiestáticos, y dado que los cuasiestáticos coinciden con los procesos \mathcal{P}_{RC} tales que $\delta W = -p \cdot dV$, se cumplen las siguientes

igualdades: $\delta W_{Gibbs} = -p \cdot dV$, $\delta Q_{Gibbs} = T' \cdot dS'$ y $\delta W_{químico\ Gibbs} = \sum_{i=1}^{i=N} (\text{factor intensivo})_i \cdot dN_i$.

Así, se obtiene, para los procesos reversible-Clausius tales que $\delta W = -p \cdot dV$, la siguiente igualdad:

$$dE_{Gibbs} = -p \cdot dV + T' \cdot dS' + \sum_{i=1}^{i=N} (\text{factor intensivo})_i \cdot dN_i$$

²⁶⁷En el contexto gibbsiano, los sistemas homogéneos son a fin de cuentas los denominados sistemas simples.

²⁶⁸De hecho, según resultados posteriores a Clausius, que a fin de cuentas corresponden a la extensión de la termodinámica de Clausius obtenida aplicando la lógica de los condicionales contrafácticos y las ideas de Cantor subyacentes en su construcción de los números reales, es posible deducir de la fórmula general newtoniana de trabajo una fórmula general tal que $\delta W_{Gibbs} = -p \cdot dV$ se deduce de ésta considerando como caso particular los sistemas homogéneos.

Por otra parte, se tiene que en el contexto de los procesos \mathcal{P}_{RC} tales que $\delta W = -p \cdot dV$ ha de ser posible llegar a las restricciones en dichos procesos de las magnitudes T' , S' , (*factor intensivo*)_i. Estas restricciones son, respectivamente, T_{Gibbs} , S_{Gibbs} , μ_{Gibbs_i} (potencial químico i de Gibbs). En la sección 2.1. de la parte 4 se detalla la construcción empírica de estas magnitudes gibbsianas en el contexto de los procesos cuasiestáticos (que coinciden con los procesos reversible-Clausius tales que $\delta W = -p \cdot dV$). Así, si se cumple

$$dE_{Gibbs} = -p \cdot dV + T' \cdot dS' + \sum_{i=1}^{i=N} (\text{factor intensivo})_i \cdot dN_i$$

$$\text{siguiente: } dE_{Gibbs} = -p \cdot dV + T_{Gibbs} \cdot dS_{Gibbs} + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \cdot dN_i .$$

Dada la igualdad anterior, junto con lo expuesto anteriormente, desde un punto de vista matemático queda claro *a posteriori* que $T_{Gibbs} = \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S}$ y $p = -\frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V}$. Por otra parte, el número de moles N es directamente proporcional a la masa m (pues m es cantidad de masa como cantidad de materia). Así, finalmente se puede deducir la siguiente igualdad:

$$dE_{Gibbs} = \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S_{Gibbs}} dS_{Gibbs} + \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial m_j} dm_j,$$

siendo m_j la masa química de la especie química j presente en el sistema considerado.

De manera similar a cómo se colige que E' es función de estado se colige también que lo es E_{Gibbs} .

De lo antedicho en esta sección se deduce que la relación entre el contenido físico del concepto clausiano de energía termodinámica y el concepto gibbsiano de energía termodinámica E_{Gibbs} puede visualizarse *grosso modo* con el siguiente diagrama de Venn:

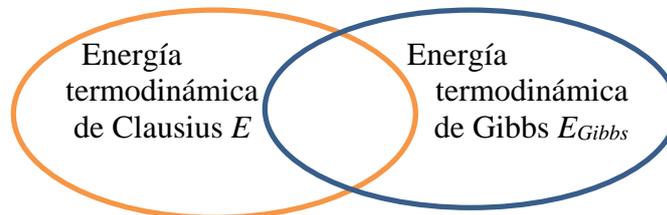


DIAGRAMA 23

1.3.3. ¿Cómo pasar de Clausius (1ª fase de su 2ª etapa) a la alternativa 1 del Principio II de Gibbs?

En la sección anterior, partiendo de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana se introdujeron 5 postulados adicionales y se extendieron los conceptos clausianos de T y S dando lugar a los conceptos de T' y S' . En esta sección se constata que para pasar de Clausius a los postulados generales de Gibbs es necesario agregar además 3 postulados más (lo cual implica que en total se han de añadir 8 postulados a la termodinámica de Clausius para pasar de Clausius a Gibbs).

Para esta sección forman parte del punto de partida los 5 postulados adicionales de la sección anterior así como los conceptos de E' , T' y S' . Una vez llegado a resultados concernientes a $\{E', T' \text{ y } S'\}$, éstos son restringidos al contexto de los procesos cuasiestáticos de Gibbs.

Para S' también se puede demostrar que se cumple $\Delta S' \geq 0$ en procesos adiabático-Clausius. Para demostrar esta aseveración se parte de un conjunto de premisas que se obtiene del conjunto de premisas presentes en la sección 8.1. de la 1ª parte (que son las premisas con las que se puede demostrar $\Delta S \geq 0$ en procesos adiabático-Clausius) aplicando sobre éste dos operaciones: a) sustituir en el conjunto de premisas de la sección

8.1 el *Enunciado de Clausius* por un enunciado que aquí se denomina *Enunciado ampliado de Clausius*; b) añadir al mismo conjunto de premisas los postulados adicionales 1, 2, 3 y 4 de la sección 1.3.2. (parte 3).

Enunciado ampliado de Clausius:

Sea un proceso P desarrollado por un sistema termodinámico S_i cualquiera. Sea que P conlleva tanto contactos térmicos de transferencia calorífica positiva como contactos térmicos de transferencia calorífica negativa (sería el caso, por ejemplo, de un cuerpo que transfiere calor interaccionando con dos fuentes caloríficas una más caliente que la otra).

Si el trabajo generalizado $W_{gener.}$ conllevado con P es tal que $W_{gener.} = 0$, P es $\neg \mathbb{P}_{RC}$.

Observación sobre el *Enunciado ampliado de Clausius*:

De manera similar a lo relativo al *Enunciado de Clausius*, para acabar de entender las implicaciones de este enunciado se ha de recordar que un ciclo termodinámico reversible-Clausius es un proceso tal que, al finalizar, tanto el sistema termodinámico como el entorno pueden volver al mismo par termodinámico (e_S, e_E) inicial.

■ Para pasar al *Enunciado ampliado de Clausius* desde la termodinámica clausiana se ha de añadir a la termodinámica de Clausius un nuevo postulado (denomínese al mismo **postulado adicional 6**) tal que de la conjunción del mismo con el *Enunciado de Clausius* se infiere lógicamente el *Enunciado ampliado de Clausius*.

La demostración de que en procesos adiabático-Clausius $\Delta S' \geq 0$ es similar a la demostración de que $\Delta S \geq 0$ en procesos adiabático-Clausius; ahora bien, para esta nueva demostración el acoplamiento de cada una de las máquinas térmicas, homólogas a las máquinas térmicas compuestas de la demostración asociada a $\Delta S \geq 0$, ha de ser tal que con él sea posible reproducir, además de las de trabajo mecánico e interacción calorífica, todas las interacciones químicas posibles entre especies químicas.

De manera análoga a cómo se colige que $\Delta S = 0$ para procesos \mathbb{P}_{RC} adiabático-Clausius se colige que $\Delta S' = 0$ para procesos \mathbb{P}_{RC} adiabático-Clausius.

Introducción del concepto de equilibrio-Gibbs

A continuación, finalmente se introducen por necesidad dos nuevos postulados adicionales que reflejan la idea subyacente de Gibbs de establecer una termodinámica al modo de una mecánica variacional y, por ende, de introducir en termodinámica el concepto de equilibrio. Los conceptos asociados a los estados de equilibrio están expuestos en este ensayo de manera relativamente abstracta con la intención de abarcar, con un número relativamente pequeño de enunciados, el espectro de casos abarcado por la termodinámica de Gibbs; sin embargo, esta abstracción ha de ir acompañada de ejemplificaciones con tal de facilitar la comprensión de dichos conceptos.

Un ejemplo paradigmático abarcado por los dos últimos postulados adicionales es el caso de un sistema que llega a una situación de equilibrio tanto mecánico como térmico con su entorno, habiendo entregando tanto su energía mecánica, por choques con otros sistemas del entorno (lo cual implica $W_{externo} < 0$), como su energía térmica por interacción calorífica con su entorno. Salvo casos muy particulares, en general una llegada al equilibrio mecánico que no sea invertible conllevará que entre sistema y entorno actúen fuerzas de fricción (o de rozamiento) que conlleven calentamiento. Tras el calentamiento, el sistema finalmente desembocará en equilibrio térmico tras producirse un flujo de calor entre sistema y entorno (lo cual implica finalmente acaecimiento de equilibrio-Gibbs).

Así, una manera de llegar a un equilibrio-Gibbs es desarrollando un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ hacia un estado de equilibrio estable mecánico acompañado de una emisión calorífica entre sistema y entorno que finalmente se traduce en un equilibrio térmico yuxtapuesto al equilibrio mecánico final.

Hay otros equilibrios de Gibbs que son equilibrios de carácter químico²⁶⁹ yuxtapuestos a equilibrios térmicos, como los que aparecen finalmente tras difundirse las moléculas de un sistema entre las de otro (o viceversa). Ejemplo al respecto es el equilibrio final de un proceso de ósmosis.

Si se analizan los antedichos ejemplos, se puede vislumbrar lo siguiente:

- a) Implícitamente, los equilibrios alcanzados son equilibrios entre dos o más sistemas (como podría ser el sistema y su propio entorno).
- b) La evolución hacia un equilibrio implícitamente se inicia en una situación de no equilibrio mutuo entre sistemas.
- c) Se alcanza la situación de equilibrio-Gibbs cuando los sistemas implicados están en equilibrio mutuo.

■ Así, se colige que al hablar de equilibrio-Gibbs implícitamente se ha de pensar en un sistema compuesto (de al menos dos simples)²⁷⁰. De hecho, en la propia evolución hacia un equilibrio mutuo subyace la relación entre el estado de un sistema considerado y otros de su entorno. El concepto de equilibrio mutuo no está contemplado como elemento inherente de la termodinámica clausiana. Esta circunstancia conlleva la necesidad de introducir otros dos postulados adicionales más para poder pasar de Clausius a Gibbs:

Postulado adicional 7:

Sea un sistema cualquiera cuyas posibles evoluciones están restringidas por unas ligaduras sistémicas fijadas de origen externo, cada una de las cuales está referida a todo el sistema compuesto como un todo. Sea un par de estados (e_i, e_f) tales que pertenecen al dominio de estados que satisfacen el conjunto fijado de ligaduras externas. Sea que el paso de e_{Mi} (estado mecánico correspondiente a e_i) a e_{Mf} (estado mecánico correspondiente a e_f) es compatible con la mecánica de Newton.

Si el sistema puede pasar de e_i a e_f desarrollando un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ manteniendo unas mismas ligaduras prefijadas externas, el sistema pasará *de facto* de e_i a e_f (lo cual no descarta que también pueda pasar por otros estados intermedios manteniendo las mismas ligaduras), pero no de e_f a e_i manteniendo las mismas ligaduras prefijadas²⁷¹.

Nota relativa al postulado adicional 7:

Si el antecedente del enunciado condicional del postulado adicional 7 se refiriera a procesos \mathbb{P}_{RC} cualesquiera, en vez de a procesos $\neg \mathbb{P}_{RC}$ cualesquiera, el consecuente del enunciado condicional no sería el mismo que el del postulado adicional 7.

Comentario relativo al postulado adicional 7:

En la termodinámica de Gibbs los sistemas o bien son simples o bien son compuestos. Considerando lo expuso en las secciones 1.2.2. (parte 1) y 10.3 (parte 1), se llega a la conclusión de que un sistema simple gibbsiano no puede desarrollar un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$

²⁶⁹Cuando se produce un equilibrio químico interaccionan diferentes especies químicas sin que varíe en el tiempo sus respectivas cantidades a pesar de que puedan ‘transformarse’ unas en otras). Desde el punto de vista microscópico, un equilibrio químico corresponde a un equilibrio dinámico entre sistemas de moléculas de diferente tipo. Un equilibrio dinámico entre sistemas de moléculas de diferente tipo puede darse de varias maneras. Por ejemplo, puede darse si continuamente se forman enlaces químicos de un tipo a la vez que se deshacen otros a ritmos tales que permanecen constante las respectivas cantidades de las especies químicas presentes; otro caso de equilibrio químico tiene lugar cuando en un sistema entran moléculas de diferentes tipos dados a la vez que salen moléculas de éstos a ritmos tales que las respectivas cantidades de moléculas del mismo tipo permanecen constantes.

²⁷⁰Esta puntualización en consonancia con ciertas aseveraciones que Moulines incluyó en su artículo A Logical Reconstruction of Simple Equilibrium Thermodynamics (ver detalles bibliográficos en bibliografía), según las cuales los estados de equilibrio que Gibbs incluye para su termodinámica ‘variacional’ son estados de equilibrio entre sistemas.

²⁷¹De entrada, dado un estado termodinámico cualquiera del sistema dado, el sistema podrá seguidamente evolucionar o no por proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ dependiendo de sus ligaduras internas. Así, dependiendo de las ligaduras internas presentes en el sistema puede ocurrir que no se pueda pasar de e_i a e_f por proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$.

aislado del entorno, es decir, sin interactuar con su entorno. Esto implica que con sólo la información referente a un sistema simple gibbsiano no es posible poder predecir si éste va a evolucionar o no según un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$. Por tanto, no puede conocerse la situación final de equilibrio del sistema simple si no se conoce el estado de una parte de su entorno.

Así, aunque tenga sentido hablar de evolución de un sistema simple hacia un equilibrio, no puede tener sentido asignar a un sistema simple un determinado conjunto de estados de equilibrio en el que quede finalmente; ahora bien, si el sistema es uno compuesto formado por sistemas simples interaccionantes (no tiene sentido considerar subsistemas que no participen de las interacciones que llevan al equilibrio dado), sí que tiene sentido asignarle un conjunto de estados de equilibrio en los que el sistema acabará tarde o temprano.

El siguiente postulado adicional (**el 8**) se refiere a conjuntos E_i de estados de equilibrio, que son conjuntos en los que los sistemas compuestos acaban permanentemente evolucionando tras producirse un proceso que puede ser \mathbb{P}_{RC} ²⁷² o $\neg \mathbb{P}_{RC}$; el conjunto E_i en el que acabe evolucionando un sistema depende de sus condiciones iniciales. Dado lo comentado en el párrafo anterior, el *postulado adicional 8* se refiere a sistemas compuestos formados por sistemas simples que interactúan entre sí (es decir, en lo relativo al adicional 8 no tiene sentido considerar subsistemas que no interactúan con otros).

Postulado adicional 8²⁷³:

Sea una determinada evolución macroscópica del entorno de un sistema dado. Para todo conjunto prefijado de ligaduras globales externas asociadas a sistemas compuestos existen pares de conjuntos de estados termodinámicos (Su_i, E_i), parametrizados con los presente en el *Principio I de Gibbs*, tales que

- a) Su_i es un entorno compacto, de estados termodinámicos, de E_i
- b) todo sistema compuesto condicionado por las ligaduras prefijadas o bien está en un conjunto Su_i o bien en un conjunto E_i o bien forma parte de un macrosistema que o bien está en un conjunto Su_j o en un conjunto E_j ($i \neq j$).
- c) $\forall i \quad Su_i \cap E_i = \emptyset$.
- d) $\forall e$ de un conjunto Su_i , desde e se puede acceder a un estado e' cualquiera de E_i ya sea por proceso \mathbb{P}_{RC} o $\neg \mathbb{P}_{RC}$ manteniéndose las mismas ligaduras prefijadas.
- e) para todo sistema compuesto condicionado por las ligaduras prefijadas, si el sistema está en un conjunto E_i , el sistema no puede acceder al conjunto Su_i manteniendo las mismas ligaduras prefijadas.
- f) Si E_i no es unitario, es recurrente la evolución del sistema una vez está en el conjunto de estados E_i (esto es, una vez en un estado de E_i volverá a dicho estado tarde o temprano siempre y cuando se mantengan las ligaduras prefijadas).²⁷⁴

■ Nota aclaratoria del postulado adicional 8:

El acaecimiento de un par (Su_i, E_i) u otro depende de la evolución del entorno del sistema dado. En un determinado período acotado de tiempo la evolución del entorno

²⁷²Los procesos \mathbb{P}_{RC} incluyen los procesos puramente mecánicos.

²⁷³El postulado adicional 8 es el postulado con el que se introducen en este ensayo los estados de equilibrio de la termodinámica de Gibbs. En principio, este postulado se cumple para cuasitodos los sistemas termodinámicos; ahora bien, caso aparte es el propio Universo (ver, por ejemplo, *Physics and Chance*, de Lawrence Sklar) y sistemas parecidos al mismo. Esto es así porque se sabe que el Universo se expande indefinidamente, por lo que no cabe pensar, en lo que respecta al Universo, en una situación de equilibrio final de equilibrio termodinámico. En la época de Gibbs no estaba postulado que el Universo se expande indefinidamente, por lo que incluso para el Universo estaba previsto que llegaría a un estado final de equilibrio.

²⁷⁴Por ejemplo, teóricamente un gas ideal separado por una pared móvil diatérmica puede evolucionar de manera que acabe la pared móvil oscilando indefinidamente de un lado a otro. De hecho, una vez que las dos partes separadas por la pared hayan alcanzado la misma temperatura, el sistema evoluciona recurrentemente.

puede ser compatible con el acaecimiento de un entorno, pero esto no ha de ser necesariamente así indefinidamente.

Corolario I (del postulado adicional 8):

Si el sistema está en un estado de Su_i , y puede acceder a E_i en proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ manteniendo las ligaduras prefijadas, entonces evolucionará a E_i en un proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$.

■ Para demostrarlo considerar el postulado adicional 7 y el apartado d) del adicional 8.

Definición de estado de equilibrio-Gibbs:

Todo estado de un conjunto E_i del postulado adicional 8 es un estado de equilibrio-Gibbs. Si E_i es unitario (sólo un elemento) al único estado de equilibrio-Gibbs de E_i será *el estado de equilibrio* del sistema para las ligaduras termodinámicas prefijadas.

Definición de proceso cuasiestático:

Un proceso cuasiestático consiste en una sucesión de estados de equilibrio-Gibbs.

Un sistema puede desarrollar proceso cuasiestático si está en un E_i o está cambiando paulatinamente sus ligaduras externas pasando a la vez de un estado de un E_i a otro E_j .

Corolario II (de los postulados adicionales 7 y 8):

Si $E = \{e_e\}$, el sistema evolucionará, si el sistema accede en proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ manteniendo la ligadura prefijada, hacia el estado e_e (permaneciendo en él mientras no cambien las ligaduras externas dadas).

Corolario III (de los postulados adicionales 7 y 8):

Sea un sistema formado de dos simples con sendos estados diferentes, sometido a una serie de ligaduras externas como las de los postulados 7 y 8. Si a partir de la situación asociada a dichos estados puede evolucionar por proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$ (ya sea por disipación interna de energía mecánica dentro, por transferencia calorífica irreversible, etc.), el sistema compuesto evolucionará a un estado diferente y finalmente acabará pasando por todos los estados de un determinado conjunto E_i mientras tales ligaduras no cambien.

Corolario IV (del postulado adicional 8):

Todo proceso cuasiestático es \mathbb{P}_{RC} .

■ En efecto, Para pasar, por cambio de ligadura, de un estado de un conjunto E_i a un estado de un conjunto E_j en proceso cuasiestático es necesario cambiar la ligadura prefijada de manera que en todo momento el sistema esté en equilibrio-Gibbs. Supóngase que el paso de E_i a E_j es $\neg\mathbb{P}_{RC}$. Entonces, una vez llegado a E_j , no podría volverse al par inicial (e_{Si}, e_{Ei}) por proceso cuasiestático variando continuamente las ligaduras. Es decir, dada la definición de proceso $\neg\mathbb{P}_{RC}$, el sistema no podría volver a e_{Si} o a e_{Ei} reproduciendo invertidamente la sucesión de ligaduras requerida para pasar cuasiestáticamente de E_j a E_i . Esta imposibilidad sólo podría darse si el sistema (o el entorno del mismo) tuviesen memoria de los recorridos previos a cada estado cuasiestático, pero si esto fuese así, considerando la propia definición general de estado de un sistema se concluiría que los estados termodinámicos de equilibrio-Gibbs no pueden tener la parametrización que de hecho tienen (verla en el capítulo 10 de la 1ª parte, y en las secciones 1.3.1 (parte 3) y 1.3.2. (parte 3)). De hecho, esta parametrización se puede apreciar del propio enunciado analítico del *Principio I de Gibbs*.

Así, dado que no puede ser que un proceso cuasiestático sea $\neg\mathbb{P}_{RC}$, entonces ha de ser \mathbb{P}_{RC} , puesto que todo proceso termodinámico o es \mathbb{P}_{RC} o es $\neg\mathbb{P}_{RC}$.

Corolario V (del postulado adicional 8):

Manteniendo las ligaduras prefijadas, si al menos uno de los susodichos conjuntos E_i no es unitario, necesariamente ha de ser un *continuum* de estados termodinámicos.

■ En efecto, considerando Clausius y los postulados adicionales, supóngase que el conjunto E_i no es unitario y discreto, entonces para pasar de un estado de E_i a otro de E_i debería el sistema pasar, manteniendo las ligaduras prefijadas, por estados que no son de

E_i (por los apartados *a*) y *b*) del postulado adicional 8); pero por el apartado *e*) del mismo postulado no es posible que el sistema salga de E_i manteniendo las ligaduras prefijadas.

Corolario VI (del postulado adicional 8):

Independientemente del e_i con el que el sistema empiece su evolución hacia E_i desde Su , una vez en E_i evolucionará siempre en E_i recorriendo los mismos estados recurrentemente.

Justificación: considerar que E_i queda prefijado, preestablecidas unas ligaduras, en lo relativo a todo subdominio Su determinado, y no para un determinado conjunto de procesos.

Corolario VII (del postulado adicional 8):

Dado un sistema termodinámico compuesto cualquiera asociado a un par (Su_i, E_i) por un conjunto de ligaduras prefijadas, $\forall t$ ²⁷⁵ la evolución final del sistema en E_i sólo depende del estado inicial e_i en Su_i , independientemente de cómo sea el par de funciones $(Q(t), W_{gener}(t))$ ²⁷⁶ asociado a la evolución del sistema desde e_i a E_i (considerar que $(Q(t), W_{gener}(t))$ ha de ser compatible con las ligaduras prefijadas).

Para justificar el corolario VII considerar el corolario VI.

Aumento de S' cuando el sistema pasa de Su_i a E_i

Para lo que sigue es fundamental la siguiente aseveración que se demuestra considerando la termodinámica de Clausius:

Si un proceso es irreversible-Clausius y tiene lugar a $E' = \text{constante}$, el proceso ha de ser adiabático-Clausius en lo que respecta a un sistema (ya sea simple o compuesto). Prueba de esta aseveración (por reducción al absurdo):

Supóngase que hubiese transferencia calorífica no nula irreversible-Clausius tal que se cumple $E' = \text{constante}$ (o sea, proceso inadiabático tal que $\Delta E' = 0$), entonces el proceso asociado a esta transferencia debe consistir en un proceso con transformación completa de Q en $W_{general}$ (puesto que si $\Delta E' = 0$ y $Q \neq 0$, de $\Delta E' = Q + W_{general} = 0$ se deduce entonces $W_{general} = -Q$), pero si todo el calor se transforma en trabajo, en tal caso el proceso ha de ser reversible-Clausius atendiendo lo expuesto en la sección 1.2.2. de la parte 1 (es decir, no puede ser irreversible-Clausius). Por tanto, dado que no es posible un proceso irreversible-Clausius inadiabático tal que $E' = \text{constante}$, queda que necesariamente ha de ser adiabático un proceso irreversible-Clausius a $E' = \text{constante}$ ²⁷⁷.

Se ha de considerar, no obstante, que sería incurrir en la falacia del consecuente pensar que un sistema que evoluciona a $E' = \text{constante}$ siempre evoluciona adiabáticamente en sentido de Clausius. En efecto, un sistema a $E' = \text{constante}$ no ha de ser necesariamente adiabático-Clausius, puesto que puede que $\Delta E' = Q + W_{general} = 0$ y $W_{general} \neq 0$. Por ejemplo, un gas ideal que se expande isotérmicamente estando en contacto con una fuente a temperatura T constante se expande a $E' = \text{constante}$, pero no evoluciona adiabáticamente en el sentido de Clausius, puesto que está 'recibiendo' calor de la fuente térmica.

Ahora bien, si un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $E' = \text{constante}$ es adiabático-Clausius, en un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $E' = \text{constante}$ se ha de cumplir, considerando el enunciado entrópico para S' en procesos adiabático-Clausius, que $\Delta S' > 0$. Por tanto, dado que $\Delta S' > 0$ para todo proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $E' = \text{cte}$, se concluye que el sistema evoluciona de manera que $\Delta S' > 0$ al pasar a $E' = \text{cte}$ en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ desde un subdominio Su a un conjunto E .

Por el apartado *d*) del postulado adicional 8, desde un estado cualquiera e de un subdominio Su se ha de poder llegar a un mismo estado de E tanto por proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ como por proceso \mathbb{P}_{RC} (que se puede pasar de Su a E por proceso \mathbb{P}_{RC} asegura precisamente

²⁷⁵ En el contexto del corolario VII, t es coordenada temporal de una evolución termodinámica.

²⁷⁶ Trabajo generalizado.

²⁷⁷ En un proceso adiabático-Clausius a $E' = \text{cte}$ se cumple $W_{general} = 0$.

que pueda aplicarse lícitamente la igualdad $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$, puesto en la misma e_i y e_f son estados que pueden formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC}). Dado que S' es función de estado, para cualquier estado $e \in Su$ es positiva, a $E' = cte$, la diferencia de S' entre un estado de E y el estado e , es decir, se cumple $e \in Su \Rightarrow S'(E) - S'(e) > 0$. Dicho de otra manera, tanto por proceso \mathbb{P}_{RC} como por proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ se cumple a $E' = cte$ que $\Delta S' > 0$ al pasar el sistema de Su a E .

Dados los postulados adicionales 7 y 8, si un sistema compuesto puede evolucionar según proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ desde un subdominio Su a un conjunto E , evolucionará *de facto* según proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ (con las ligaduras prefijadas) de Su a E (unitario o no) asociado a las ligaduras prefijadas. Ahora bien, por el apartado d) del postulado adicional 8 también ha de haber sistemas compuestos que puedan evolucionar por proceso \mathbb{P}_{RC} de Su a E .

Si E sólo tiene un elemento, es decir, un solo estado de equilibrio-Gibbs e_e , se concluye que $\Delta S' > 0$ a $E' = cte$ en un proceso hacia dicho estado desde otro.

Reversibilidad-Clausius de los procesos en un E a $E' = cte$

Por otra parte, considerando el apartado f) del postulado adicional 8, se ha de cumplir que los procesos en E son recurrentes si E tiene más de un estado. Además, resulta que estos procesos recurrentes en E a $E' = cte$ son \mathbb{P}_{RC} a $E' = cte$. Sí, los procesos $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $E' = cte$ son tales que $Q = 0$ y $W_{general} = 0$ (recordar que un proceso a $E' = cte$ con $Q \neq 0$ sería necesariamente \mathbb{P}_{RC}), lo cual implica que el entorno no interacciona con el sistema; ahora bien, dado que el proceso que sigue el sistema es recurrente y el entorno no se ve afectado por ello, ocurriría entonces que tanto el sistema como el entorno podrían volver a una situación inicial dada en E , pero esto implica que el proceso es \mathbb{P}_{RC} , lo cual contradice el supuesto inicial de que el proceso es $\neg \mathbb{P}_{RC}$.

■ En general, cuando el sistema acaba evolucionando recurrentemente en un conjunto de estados se dice que el sistema está en una situación de no equilibrio estacionario.

Constancia de S' cuando el sistema está en un E a $E' = cte$

Los procesos \mathbb{P}_{RC} en un E a $E' = cte$ o son a $W = 0$ y $Q = 0$ o bien son tales que tienen al menos un subproceso en el que se cumple $Q = -W$. Si un proceso \mathbb{P}_{RC} es tal que $Q = 0$,

entonces, dado que $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$, se cumple $\Delta S' = 0$ en todo subproceso del mismo, es

decir, $S' = cte$ en E . Si un subproceso \mathbb{P}_{RC} es tal que tiene al menos un subproceso en el que se cumple $Q = -W$, entonces $S' \neq cte$; ahora bien, dado que el proceso es a fin de cuentas recurrente, también se ha de cumplir en tal caso que $\Delta S'_{Sistema} = -\Delta S'_{Entorno}$; este implica, considerando el apartado a) del postulado adicional 8, que cuando $Q = -W$ el sistema en E conforma con el entorno un macrosistema tal que $S' = cte$.

■ Así, dado que $\Delta S' > 0$ en una evolución a $E' = cte$ desde Su a E , y dado que en E se cumple que el valor de $S' = cte$ para el sistema o para un supersistema que incluye al sistema, los estados de E del sistema o del supersistema dado son máximos de la función entropía S' en el subdominio de estados asociados a procesos a $E' = cte$.

Dado que se cumple $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$, se deduce que S' es derivable (considerando las

propiedades diferenciales de las funciones Q y T' , y el tipo de relación matemática que hay entre las funciones S' , Q y T') respecto de los parámetros con los que se calcula Q_{rev} y T' . Así, dado que los estados del susodicho conjunto tienen un determinado valor máximo de entropía S' en el subdominio E , y dadas las propiedades matemáticas de las funciones derivables, el signo de la función derivada de S' cambia de + a - cuando el valor de uno

cualquiera de los parámetros de estado aumenta en torno al susodicho conjunto de estados (sin que varíen el valor de los otros parámetros). Si el susodicho conjunto sólo consta de un solo estado (estado e_e) de lo expuesto anteriormente se deduce matemáticamente la siguiente proposición para el dominio de estados en torno a e_e que lo abarca:

Si $E' = cte$,

$$\frac{\partial S'}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 S'}{\partial^2 p_i} < 0,$$

siendo p_i un parámetro de estado cualquiera del conjunto de parámetros utilizados para calcular Q_{rev} y T (de manera que pueden ser de trabajo mecánico-químico) mientras no sea precisamente el parámetro E' . El parámetro E' queda excluido del conjunto de parámetros p_i , puesto que este resultado se ha obtenido incluyendo la suposición de que E' no varía.

Como ya ha quedado expuesto, si E no es unitario, el valor de la entropía también es un valor máximo en el subdominio de estados de procesos asociados a las ligaduras externas prefijadas, y además tiene el mismo valor para todos los estados constituyentes de E . Además, considerando que por el corolario V, E es un *continuum*, pueden entonces aplicarse los teoremas del cálculo diferencial en lo relativo a las condiciones diferenciales que cumple dicho valor máximo entrópico. Así, matemáticamente se cumplirá, \forall parámetro p_i de los anteriores, en referencia al sistema o a un supersistema que lo incluye, que en E a $E' = cte$ resulta $S' = cte$, o sea, que en el interior de E se cumple

$$\frac{\partial S'}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 S'}{\partial^2 p_i} = 0 \text{ (condiciones de equilibrio indiferente}$$

recurrente).

Otra forma de expresar el anterior par de condiciones es mediante el par de igualdades $dS'_{E'} = 0$ y $d^2S'_{E'} = 0$. Si $dS'_{E'} = 0$ pero $d^2S'_{E'} < 0$, se dice que el equilibrio es estable.

En la sección anterior se introdujo la idea de que si se restringe S' al dominio de los estados de equilibrio-Gibbs (que conforman los procesos cuasiestáticos), se obtiene la entropía termodinámica de Gibbs (S_{Gibbs}). Por otra parte, los resultados obtenidos relativos a la función S' se han obtenido considerando (entre otros postulados) la igualdad

$$\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}. \text{ Si nos atenemos a que esta igualdad se obtiene siguiendo un camino afín al}$$

presente en los capítulos 8 y 9, los estados e_i y e_f de ésta han de poder formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} (lo que no implica que no puedan formar parte de uno $\neg \mathbb{P}_{RC}$).

Dado que todo proceso cuasiestático es \mathbb{P}_{RC} , todo estado de equilibrio-Gibbs puede

formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} . Así, la igualdad $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$ también es válida para

procesos cuasiestáticos (que conectan estados de equilibrio-Gibbs).

Sea S_{Gibbs} la función que se obtiene restringiendo el dominio de S' al de los procesos

cuasiestáticos. De la conclusión anterior se obtiene $\Delta S_{Gibbs} = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{Gibbs}}{T_{Gibbs}}$.

De lo expuesto se puede justificar el siguiente diagrama de Venn relativo a la comparación de sendos contenidos físicos de los conceptos de S de Clausius y S_{Gibbs} :



DIAGRAMA 24

Considerando que un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ puede conectar dos estados de equilibrio-Gibbs, y que S_{Gibbs} también será función de estado (dado que lo es S), también se cumple, de manera similar a cómo se demostró para $\Delta S'$, que $\Delta S_{Gibbs} > 0$ tanto en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ como en proceso \mathbb{P}_{RC} tal que $E_{Gibbs} = \text{cte}$, partiendo de S_u y llegando a E . Y de manera similar a cómo se demostró que $\Delta S' = 0$ en todo proceso en E , se puede demostrar que $\Delta S_{Gibbs} = 0$ a $E_{Gibbs} = \text{cte}$ en todo proceso en E .

Así, paralelamente a las conclusiones finales relativas a S' , se llega a las siguientes conclusiones:

Si el susodicho conjunto sólo consta de un solo estado (estado de equilibrio e_e) de lo expuesto anteriormente se deduce matemáticamente la siguiente proposición referida al dominio de estados que abarca a e_e :

A $E_{Gibbs} = \text{cte}$

$$\frac{\partial S_{Gibbs}}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 S_{Gibbs}}{\partial^2 p_i} < 0,$$

siendo p_i un parámetro de estado de equilibrio-Gibbs cualquiera que no sea E_{Gibbs} (pero pudiendo ser un parámetro $E_{Gibbs j}$ asociado a un subsistema j). El parámetro E_{Gibbs} queda excluido del conjunto de parámetros p_i , puesto que este resultado matemático se ha obtenido precisamente tomando como suposición (entre varias) que E_{Gibbs} no varía.

Como se deduce de lo expuesto, en caso de que E no sea unitario el valor de la entropía termodinámica S_{Gibbs} vuelve a ser un valor máximo en el subdominio de estados tal que $E_{Gibbs} = \text{cte}$, y además tiene el mismo valor en el dominio de todos los estados constituyentes de E . Además, considerando que por el corolario V, E es un *continuum*, pueden entonces aplicarse otra vez los teoremas del cálculo diferencial en lo relativo a las condiciones que cumple dicho valor máximo entrópico. Así, matemáticamente se cumplirá entonces, para todo parámetro p_i de estado que no sea E_{Gibbs} , en referencial al interior de E , que a $E_{Gibbs} = \text{cte}$

$$\frac{\partial S_{Gibbs}}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 S_{Gibbs}}{\partial^2 p_i} = 0 \text{ (condiciones de equilibrio}$$

indiferente recurrente)

De esta manera se ha llegado a las expresiones analíticas asociadas a la alternativa 1 del *Principio II de Gibbs*.

Las conclusiones establecidas en esta sección han sido establecidas suponiendo cierta la aseveración de que si el sistema no está en E , entonces puede evolucionar desarrollando un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ manteniéndose $E' = \text{cte}$. Ahora bien, para asegurarse de la generalidad de dichas conclusiones es necesario asegurarse de que siempre es cierta dicha aseveración. Por el apartado *d)* del postulado adicional 8 puede asegurarse que efectivamente es cierta dicha aseveración.

De un principio fundamental como el *Principio de máxima entropía de Gibbs* cabe esperar conclusiones fundamentales. Por ejemplo, un resultado importante que puede deducirse de dicho principio es que a $E_{Gibbs} = E_{Gibbs1} + E_{Gibbs2} = \text{cte}$ y $N = N_1 + N_2 = \text{cte}$ (N : número total de moles del sistema compuesto) entre 2 subsistemas diferentes, pudiendo variar las respectivas energías E_{Gibbs1} y E_{Gibbs2} , y n° de moles de los 2 subsistemas, se ha de cumplir que sean iguales sendas temperaturas y sendos potenciales químicos de los subsistemas cuando están conformando un sistema compuesto en estado de equilibrio-Gibbs²⁷⁸.

Como complemento necesario para aprehender el concepto de entropía gibbsiana se responde a continuación la siguiente pregunta:

²⁷⁸Ver al respecto, por ejemplo, páginas 44 y 45 de la versión española de 1981 de *Thermodynamics*.

¿Cómo determinar el valor de S_{Gibbs} estando el sistema en un conjunto E_i asociado a una ligadura L_i ?

Dada la introducción establecida del concepto de S_{Gibbs} , sólo tiene sentido determinar S_{Gibbs} si el estado termodinámico e del sistema es de equilibrio-Gibbs. Si el sistema está en un estado de un conjunto E_i , se puede determinar S_{Gibbs} aplicando el *Principio I de Gibbs*. Ahora bien, a la hora de aplicar dicho principio al respecto es necesario introducir 2 consideraciones previas.

- 1) No se ha de olvidar que una manera de conseguir un proceso cuasiestático es ir variando paulatinamente la ligadura externa a medida que el sistema va cambiando de estado, con tal que el sistema esté permanentemente en algún E_i correspondiente a una ligadura L_i .
- 2) Sea e_r un estado termodinámico de referencia para determinar valores de S_{Gibbs} y E_{Gibbs} , $S_{Gibbs}(e) = S_{Gibbs}(e_r) + \Delta S_{Gibbs}$ y $E_{Gibbs}(e) = E_{Gibbs}(e_r) + \Delta E_{Gibbs}$ (por ser funciones de estado tanto S_{Gibbs} como E_{Gibbs}) siendo ΔS_{Gibbs} y ΔE_{Gibbs} sendos incrementos de S_{Gibbs} y E_{Gibbs} en un proceso cuasiestático que empieza en e_r y acabe en el estado termodinámico e dado.

■ Aplicando el *Principio I de Gibbs* se puede determinar ΔS_{Gibbs} despejando aplicando la igualdad analítica asociada a dicho principio. Así, se obtiene

$$dS_{Gibbs} = \frac{1}{T_{Gibbs}} dE_{Gibbs} - \frac{1}{T_{Gibbs}} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V} dV - \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{T_{Gibbs}} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial m_j} dm_j,$$

Por tanto,

$$S_{Gibbs}(e) = \int_{e_r}^e \frac{1}{T_{Gibbs}} dE_{Gibbs} - \int_{e_r}^e \frac{1}{T_{Gibbs}} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V} dV - \sum_{i=1}^{i=N} \int_{e_r}^e \frac{1}{T_{Gibbs}} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial m_j} dm_j$$

(se ha supuesto que $S_{Gibbs}(e_r) = 0$, y el dominio de las integrales es un conjunto de estados que conforman un proceso cuasiestático, de manera que los sucesivos valores de la variable E_{Gibbs} corresponden a un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs).

Para el caso de estados de equilibrio-Gibbs a $E_{Gibbs} = cte$, a continuación se cambia la ligadura $E_{Gibbs} = k_1$ por otra que sea $E_{Gibbs} = k_2$. Subsiguientemente, después de cierto tiempo, el sistema pasa a otro estado $e_{m\acute{a}x}$ de equilibrio-Gibbs tal que es máximo el valor de $\int_{e_r}^e \frac{1}{T_{Gibbs}} dE_{Gibbs} - \int_{e_r}^e \frac{1}{T_{Gibbs}} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V} dV - \sum_{i=1}^{i=N} \int_{e_r}^e \frac{1}{T_{Gibbs}} \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial m_j} dm_j$ para la nueva ligadura dada $E_{Gibbs} = E_{Gibbs2}$.

1.3.4. ¿Cómo pasar de Clausius (en la 1ª fase de su 2ª etapa) a la alternativa 2 del Principio II de Gibbs?

Gibbs expuso como equivalentes las dos alternativas del Principio II, pero no especificó de ninguna manera si dicha equivalencia es lógica o empírica. Ahora bien, hacia mediados del siglo XX Falk y Jung especificaron implícitamente que dicha equivalencia no es lógica sino empírica (ver más detalles al respecto en la sección 1.3.5. (parte 3) y en la copublicación de Falk y Jung que figura en la bibliografía). Se aclara que el término “proposiciones lógicamente equivalentes” se utiliza para el caso en que de una proposición A se infiere ineludiblemente una proposición B , y viceversa, empleando las reglas de inferencia lógica.

De lo que se trata ahora es de deducir la alternativa 2 del *Principio II de Gibbs* partiendo de la termodinámica clausiana en la 1ª fase de su 2ª etapa. Esto permitirá además poder establecer y determinar las diferencias lógico-conceptuales entre las susodichas alternativas.

Con tal de acabar de ‘llegar’ desde Clausius a la alternativa 2 del *Principio II de Gibbs* vuelve a ser necesario construir sendos conceptos de energía E' , temperatura T' y entropía S' (como en la sección anterior), añadir a la termodinámica de Clausius los postulados

adicionales 7 y 8 introducidos en la sección anterior, para luego restringir los resultados obtenidos obteniendo las funciones E_{Gibbs} , S_{Gibbs} y T_{Gibbs} , entre otras.

Ahora la ligadura externa es $S' = \text{cte}$.

Si $S' = \text{cte}$, $\Delta S' = 0$ para cualquier subproceso de un proceso dado tal que $S' = \text{cte}$. Dado lo anterior y que $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$, si se cumple $S' = \text{cte}$, entonces $\int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'} = 0$ para cualquier

subproceso de un proceso P cualquiera que conecte e_i con e_f . Si $\int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'} = 0$ para cualquier

subproceso de un P dado cualquiera que sea \mathbb{P}_{RC} , es nulo el calor transferido Q_{rev} para cualquier proceso P a $S' = \text{cte}$ que sea \mathbb{P}_{RC} . Esto es, a $S' = \text{cte}$ se cumple $Q_{rev} = 0$, lo cual implica que $\Delta E' = W_{gener. rev}$ si $S' = \text{cte}$.

Por otra parte, si se consideran los resultados en la sección 8.3.1., ahora puede demostrarse que dados dos procesos, uno \mathbb{P}_{RC} y otro $\neg \mathbb{P}_{RC}$, que conecten el mismo par de estados (e_i y e_f) y que transcurran con los mismos contactos de fuentes térmicas, se cumple entonces $Q_{rev} > Q_{irrev}$. Por tanto, si se da la ligadura $S' = \text{cte}$ ($Q_{rev} = 0$), entonces $Q_{irrev} < 0$. Que $Q_{irrev} < 0$ a $S' = \text{cte}$ implica que en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S' = \text{cte}$ el sistema no está más frío que el entorno (considerar el actual convenio de signos para transferencias caloríficas y de trabajo).

Así, en el conjunto de procesos a $S' = \text{cte}$, para todo proceso irreversible-Clausius que enlace un par de estados (e_i , e_f) ha de existir un proceso puramente mecánico-químico (lo cual corresponde a $Q = 0$) que enlace e_i con e_f ; y para todo proceso puramente mecánico-químico que enlace e_i con e_f se ha de cumplir que si existe un proceso irreversible-Clausius a $S' = \text{cte}$ que enlace e_i con e_f , éste ha de cumplir que $Q_{irrev} < 0$.

Un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S' = \text{cte}$ puede ser tal que $W_{gener.} = 0$ o bien tal que se cumpla $W_{general.} \neq 0$ ($W_{gener.}$: trabajo generalizado externo).

Para lo concerniente a procesos $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S' = \text{cte}$ tales que $W_{gener.} = 0$ se demuestra la siguiente proposición:

Proposición α :

Si un proceso es $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S' = \text{cte}$ y $W_{gener.} = 0$, $\Delta E' < 0$.

■ Demostración de la proposición α :

Se sabe que si $S' = \text{cte}$, $Q_{rev} = 0$. Se sabe que $Q_{irrev} < Q_{rev}$ (comparando un proceso \mathbb{P}_{RC} y otro $\neg \mathbb{P}_{RC}$ que se desarrollan con las mismas fuentes térmicas), $Q_{irrev} < 0$. Entonces, recordando que E' es función de estado y que se cumple $\Delta E' = Q + W_{gener.}$, para un proceso irreversible-Clausius a $S' = \text{cte}$ tal que $W_{gener.} = 0$, $\Delta E' = Q_{irrev} + 0 = Q_{irrev} < 0$. Esto es, resulta entonces $\Delta E' < 0$.

Corolario de la proposición α :

Dada la proposición α se interpreta que es negativa la contribución a $\Delta E'$ de las interacciones mecánicas internas cuando se trata de un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ condicionado por la ligadura $S' = \text{cte}$, pues éstas sólo pueden manifestarse externamente por emisión calorífica producto de fricciones.

■ Por el corolario VII la evolución en un conjunto E no depende del par $(Q(t), W(t))$, una vez fijado el sistema a considerar asociado al par (Su, E) . Así, si para una evolución desde un estado e de Su tal que $Q(t_{total}) = Q_{irrev} < 0$ y $\forall t W(t) = 0$ (condiciones compatible con la ligadura $S' = \text{cte}$) se acaba en E evolucionando de una determinada manera, con otro par cualquiera $(Q(t), W(t))$ también se acabará evolucionando en E de la misma manera (suponiendo que $(Q(t), W(t))$ sea compatible con las ligaduras prefijadas). Esto implica, a su vez, que el 1^{er} estado en el conjunto E del sistema sólo depende del 1^{er} estado del sistema en Su .

Dado lo anterior resulta que, considerando además la proposición α , el apartado *d*) del postulado adicional 8, y que E' es función de estado, se ha de cumplir entonces que en proceso a $S' = \text{cte}$ desde un estado e de Su a E se ha de cumplir $\Delta E' < 0$.

Reversibilidad-Clausius de los procesos en un E a $S' = \text{cte}$

En caso de que un E a $S' = \text{cte}$ no sea unitario los procesos reurrentes que se produzcan no pueden ser $\neg \mathbb{P}_{RC}$. Supóngase que hay procesos $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S' = \text{cte}$. A $S' = \text{cte}$ siempre ha de haber una alternativa \mathbb{P}_{RC} tal que $Q = 0$, es decir, una alternativa que sólo conlleve interacción sistema-entorno puramente mecánica. Pero si siempre existe una alternativa que sólo conlleve interacción sistema-entorno puramente mecánica, dado que el sistema siempre puede volver a un estado inicial dado (por que sufre proceso recurrente) el entorno también podrá volver al estado inicial dado, con lo que se llega a la conclusión de que todo proceso recurrente a $S' = \text{cte}$ es \mathbb{P}_{RC} , pero esto contradice uno de los supuestos de partida. Por tanto, todo proceso recurrente a $S' = \text{cte}$ es \mathbb{P}_{RC} .

Constancia de E' cuando el sistema está en un E a $S' = \text{cte}$

Los procesos \mathbb{P}_{RC} en conjuntos E a $S' = \text{cte}$ no pueden tener subprocesos tales que $W_{\text{gener}} \neq 0$ a no ser que el sistema forme parte de un macrosistema con una parte que devuelva el trabajo que reciba del sistema o viceversa. En efecto, si no fuera así no podría haber procesos recurrentes a $S' = \text{cte}$ en E cuando no es unitario, contraveniéndose entonces el apartado *f*) del postulado adicional 8. Por tanto, se ha de cumplir $W_{\text{gener}} = 0$ para todo subproceso en E a $S' = \text{cte}$ del sistema o de un supersistema que lo contenga. Dado que los procesos en E a $S' = \text{cte}$ son \mathbb{P}_{RC} , de lo anterior se concluye que $E' = \text{cte}$ para el sistema, o un supersistema que lo contiene, cuando el sistema está en E a $S' = \text{cte}$ (recordar que si un proceso es \mathbb{P}_{RC} y $S' = \text{cte}$, $Q = 0$).

■ En términos menos abstractos, las conclusiones anteriores de esta sección podrían inferirse de manera inductiva (o ampliativa) considerando los siguientes hechos legaliformes:

A $S' = \text{cte}$,

- 1) no puede haber transferencias irreversible-Clausius entre partes del sistema que no sean concomitantes a una pérdida neta de energía.
- 2) no puede haber absorciones reversible-Clausius de calor incompensadas por parte del sistema.
- 3) no puede haber absorciones irreversible-Clausius de calor incompensadas.
- 4) no puede haber transferencias negativas de calor incompensadas que conlleven disminución de temperatura en alguna parte del sistema.

■ En efecto, si se diera 1), 2), 3) o 4) no podría existir alternativa reversible-Clausius tal que $Q_{\text{rev}} = 0$, es decir, alternativa que constituyera un proceso puramente mecánico-químico que conectara los mismos estados. Ahora bien, hay transferencias negativas (respecto del sistema) irreversible-Clausius calorífica que no están el dominio de ninguna de las aseveraciones 1), 2), 3) y 4): se trata de las interacciones mecánico-químicas irreversible-Clausius entre partes del sistema (es el caso, por ejemplo, de las fricciones mecánicas, el efecto Joule de la corriente eléctrica, etc.). En efecto, este tipo de transferencia calorífica puede tener una alternativa reversible-Clausius puramente mecánico-química, que conecte dos mismos estados dados, consistente en un proceso que conlleve transferencia negativa ('cesión' neta del sistema) de energía mecánico-química.

Referencia de sistema termodinámico compuesto que acaba evolucionando hacia un dominio E en proceso irreversible-Clausius a $S' = \text{cte}$ es todo aquél en que

- 1) la velocidad de centro de masas es nula ($\vec{v}_{CM} = \vec{0}$)
- 2) sus partes están afectadas por fuerzas internas de cohesión que acotan el espacio ocupado por el sistema

- 3) al menos en una fase inicial dichas fuerzas actúan combinadamente con interacciones internas que disipan la energía mecánico-química.
- 4) en una fase subsiguiente final las partes del sistema dejen de estar afectadas de interacciones mecánico-químicas que disipen la energía mecánico-química, con lo que acaba desarrollándose un proceso en el que el sistema no tiene ningún tipo de interacción con su entorno, lo cual implica que en la fase final se cumple la conservación de su energía mecánico-química, puesto que el proceso se desarrolla a $S' = \text{cte}$. O sea, en la fase final, para estos sistemas de referencia se cumple $\Delta E' = 0$.

Fijarse que en lo relativo a estos procesos de referencia se cumple $W_{gener.} = 0$ y $Q < 0$, siempre y cuando la evolución sea $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S' = \text{cte}$. Dado que en una etapa final la energía mecánico-química a considerar permanece constante y el sistema permanece en un espacio acotado, teniendo en cuenta el *Teorema de Recurrencia de Poincaré*²⁷⁹ y el hecho de que la evolución de las reacciones químicas puede modelizarse hasta cierto punto en base a la teoría cinético-molecular (la cual se basa substancialmente en la mecánica), se llega a la conclusión de que en una etapa final la evolución de un sistema de referencia es recurrente, en consonancia con lo que cabe esperar en una evolución que desemboca en un conjunto E no unitario (ver postulado adicional 8).

El proceso alternativo reversible-Clausius a $S' = \text{cte}$ (es decir la alternativa puramente mecánico-química) a uno irreversible-Clausius a $S' = \text{cte}$ es uno en el que se desemboca en una fase final después de haberse producido interacciones mecánico-químicas sistema-entorno, que precisamente conllevan que partes del entorno adquieran energía mecánica con la que alejarse indefinidamente del sistema, de manera que finalmente éste deja de poder interactuar con el entorno. Estas interacciones mecánico-químicas previas a la anunciada etapa final conllevan $\Delta E' < 0$; ahora bien, después de producirse se cumple la igualdad $\Delta E' = 0$ (ya sea para el sistema o para un supersistema que lo incluya): las conclusiones respecto a $\Delta E'$ están en consonancia con las establecidas para los casos de referencia en lo que las interacciones mecánico-químicas son internas y disipan la energía mecánico-química.

Así, se ha concluido de diferentes maneras que para todo sistema termodinámico compuesto se cumple $\Delta E' < 0$ al pasar de Su a E a $S' = \text{cte}$, y que E' permanece constante una vez el sistema (o un supersistema que lo incluye) está en E . Lo cual implica que el valor de E' en E a considerar es un mínimo respecto a los parámetros con los que se calcula Q , W y $W_{químico}$.

Dado que E' es derivable respecto de los parámetros para determinar Q , W y $W_{químico}$, pues E' es diferenciable respecto de los mismos, en caso de que E sea unitario, se ha de cumplir entonces, para un entorno de estados que abarca e_e , que si $S' = \text{cte}$,

$$\frac{\partial E'}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 E'}{\partial^2 p_i} > 0,$$

siendo p_i cualquier parámetro del conjunto de parámetros con los que se calcule W , Q y $W_{químico}$, quedando excluido el parámetro S' del mismo, puesto que este resultado matemático se ha obtenido precisamente tomando como suposición (entre varias) que S' no varía.

En caso de que E no sea unitario, constituirá un *continuum* (ver sección anterior). Ahora bien, E' sigue teniendo valor mínimo en E en el dominio de estados a $S' = \text{cte}$. En el caso

²⁷⁹*Teorema de Recurrencia de Poincaré:*

Si un sistema mecánico evoluciona a energía constante y el movimiento de sus constituyentes está espacialmente acotado, el sistema volverá un número arbitrariamente grande de veces a estados arbitrariamente próximos a estados por los que previamente ya ha pasado.

Para más detalles sobre el Teorema de Recurrencia de Poincaré ver, por ejemplo, páginas 36 y 37 de *Physics and Chance* (de Lawrence Sklar). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

de que E no sea unitario se cumplirá entonces, en referencia al interior de E , que en caso de que $S' = \text{cte}$,

$$\frac{\partial E'}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 E'}{\partial^2 p_i} = 0 \text{ (condiciones de equilibrio indiferente}$$

recurrente)

Dado el Principio I de Gibbs y la definición de proceso cuasiestático (en la que subyace el postulado adicional 8), se colige que la parametrización contemplada por Gibbs para los estados sistémicos es propia de estados constituyentes de procesos cuasiestáticos (es decir, son estados de equilibrio-Gibbs). Si se restringe E' al dominio de este tipo de estados (estados de equilibrio-Gibbs), se obtiene la energía termodinámica de Gibbs E_{Gibbs} .

Por otra parte, los resultados obtenidos relativos a la función S' se han obtenido considerando (entre otros postulados) la igualdad $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T'}$. Si nos atenemos a que a esta igualdad se llega siguiendo un camino afín al constituido por los capítulos 8 y 9, los estados e_i y e_f de la igualdad anterior son estados que han de cumplir la condición de que puedan formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} (lo cual no implica que no puedan formar parte de un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$).

Dado que todo proceso cuasiestático es \mathbb{P}_{RC} , todo estado de equilibrio-Gibbs puede formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} . Así, la igualdad $\Delta S' = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{rev}}{T}$ también es válida para procesos cuasiestáticos (que conectan estados de equilibrio-Gibbs).

Sea S_{Gibbs} la función que se obtiene restringiendo el dominio de la función S' al dominio de los procesos cuasiestáticos. De la conclusión anterior se obtiene la igualdad

$$\Delta S_{Gibbs} = \int_{e_i}^{e_f} \frac{dQ_{Gibbs}}{T}, \text{ siendo } e_i \text{ y } e_f \text{ los estados inicial y final de un proceso cuasiestático.}$$

Considerando que un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ puede conectar dos estados de equilibrio-Gibbs, y que E_{Gibbs} también será función de estado (dado que lo es E'), también se cumple, de manera similar a cómo se demostró para $\Delta E'$, que $\Delta E_{Gibbs} < 0$ en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ tal que $S_{Gibbs} = \text{cte}$. Y de manera similar a cómo se demostró que $\Delta E' = 0$ (para el sistema o un supersistema que lo contenga) en todo proceso en E a $S' = \text{cte}$, se puede demostrar que $\Delta E_{Gibbs} = 0$ (para el sistema o un supersistema que lo contenga) en todo proceso en E a $S_{Gibbs} = \text{cte}$.

Así, si el susodicho conjunto es unitario (formado por un estado de equilibrio e_e) de lo expuesto anteriormente se deduce matemáticamente la siguiente proposición referida a un entorno de e_e que lo abarque:

$$\text{A } S_{Gibbs} = \text{cte}, \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 E_{Gibbs}}{\partial^2 p_i} > 0$$

siendo p_i un parámetro de estado de equilibrio-Gibbs cualquiera que no sea S_{Gibbs} (pero pudiendo ser parámetro del sistema cualquier $S_{Gibbs j}$ de un subsistema j del sistema). El parámetro de entropía S_{Gibbs} queda excluido del conjunto de parámetros p_i , puesto que este resultado formulado matemáticamente se ha obtenido precisamente tomando como suposición (entre varias) que S_{Gibbs} no varía.

Como se deduce de lo expuesto, en caso de que E_i no sea unitario el valor de la energía termodinámica E_{Gibbs} vuelve a ser un valor mínimo en el subdominio de estados tal que $S_{Gibbs} = \text{cte}$, y además tiene el mismo valor en el dominio de todos los estados constituyentes de E en caso de que no sea unitario. Además, considerando que por el corolario V (del postulado adicional 8) E es un *continuum*, pueden entonces aplicarse otra

vez los teoremas del cálculo diferencial en lo relativo a las condiciones que cumple dicho valor mínimo energético. Así, en caso de que E no sea unitario se cumplirá entonces para su interior, y para todo parámetro p_i de estado que no sea S_{Gibbs} , que a $S_{Gibbs} = cte$

$$\frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial p_i} = 0 \text{ y } \frac{\partial^2 E_{Gibbs}}{\partial^2 p_i} = 0 \text{ (condiciones de equilibrio}$$

indiferente recurrente)

Así queda determinado deductivamente (partiendo de la termodinámica de Clausius) el conjunto de expresiones analíticas asociadas a la alternativa 1 del *Principio II de Gibbs*.

Del *Principio de mínima energía de Gibbs* puede deducirse una serie de resultados importantes relativos a los denominados potenciales de la termodinámica de Gibbs. Por ejemplo, de este principio es posible deducir, por ejemplo, en referencia a la denominada energía de Gibbs o energía libre de Gibbs²⁸⁰, el *Principio de mínima energía de Gibbs*²⁸¹.

1.3.5. Relación entre las alternativas del Principio II de Gibbs

De lo expuesto en las secciones 1.3.3. y 1.3.4. (de la parte 3), el conjunto de premisas implicadas en el paso de la termodinámica de Clausius a la alternativa 1 del *Principio II de Gibbs* no es igual al de premisas implicadas en el paso de la termodinámica de Clausius a la alternativa 2 del *Principio II de Gibbs*. Por tanto, ambas alternativas no son equivalentes desde el punto de vista estrictamente lógico, pues una condición necesaria para que dos proposiciones sean lógicamente equivalentes es que las dos puedan demostrarse empleando las mismas premisas de partida. De todas maneras, es cierto que ambas alternativas son lógicamente compatibles en el dominio de los sistemas termodinámicos.

Dadas las dos secciones anteriores puede vislumbrarse que las premisas para concluir el Principio de Mínima Energía incluyen propiamente las premisas para concluir el Principio de Máxima Entropía²⁸². Esto implica que para inferir el *Principio de Mínima Energía* partiendo del *Principio de Máxima Entropía* es necesario conjuntar el Principio de Máxima Entropía con premisas extras al mismo. De hecho, la diferencia entre las premisas de la alternativa 1 y las de la alternativa 2 estriba en que para la 2 además se considera la posibilidad de que la energía mecánico-química se disipe en calor en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ -ver en 1.3.4. (parte 3) la posibilidad de interacciones mecánico-químicas internas $\neg \mathbb{P}_{RC}$, como así lo son las fricciones mecánicas, los calentamientos por corriente eléctrica, etc.-.

A pesar de que no sean lógicamente equivalentes ambas alternativas del Principio II, puede demostrarse, partiendo de la termodinámica de Clausius, que ambas son empíricamente equivalentes (esto es, es empíricamente verdadera la proposición bicondicional constituida por la alternativa 1 del Principio II de Gibbs y la alternativa 2 del mismo). El hecho de que ni Gibbs ni posteriores a él (como Callen) distinguieran explícitamente entre el concepto de lógicamente equivalente y el de empíricamente equivalente ha comportado confusión, hasta el punto de que se ha creído que tanto Gibbs como Callen consideraron ambas alternativas como lógicamente equivalentes; no obstante, en la década de 1951 los alemanes Falk y Jung ya explicitaron que la equivalencia entre ambas alternativas es empírica (pero sin utilizar el término “equivalencia empírica”)²⁸³.

²⁸⁰Energía libre de Gibbs (G): $G = E_{Gibbs} - T_{Gibbs}S_{Gibbs} + PV$.

²⁸¹*Principio de mínima energía de Gibbs*:

El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura de un sistema en contacto con una serie de fuente de temperatura y una fuente de presión minimiza G a $T_{Gibbs} = cte$ y $p = cte$ (iguales a las de las fuentes respectivas). Al respecto ver, por ejemplo, la sección 6.1. de *Thermodynamics* (de Callen). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

²⁸²Ambos conjuntos mencionados de premisas respectivamente abarcan diferentes partes de la termodinámica de Clausius pero los mismos postulados adicionales introducidos.

²⁸³Falk, G., Jung, H., página 153 de *Axiomatik der Thermodynamik* (ver detalles bibliográficos en bibliografía).

Con la siguiente proposición queda precisado en qué consiste la equivalencia empírica entre ambas alternativas del *Principio II de Gibbs*:

Proposición α :

Sea E un conjunto cualquiera de estados de equilibrio-Gibbs en el que pueden ‘desembocar’ sistemas termodinámicos compuestos S_C desde un S_u a $E_{Gibbs} = cte$.

E también es un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs en el que ‘desembocan’ los mismos sistemas compuestos S_C desde un subdominio S_u' a $S_{Gibbs} = cte$.

Y viceversa, sea E un conjunto cualquiera de estados de equilibrio-Gibbs en el que ‘desembocan’ ciertos sistemas compuestos S_C desde un S_u en proceso a $S_{Gibbs} = cte$.

E también es un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs en el que ‘desembocan’ los mismos sistemas compuestos S_C desde un subdominio S_u' a $E_{Gibbs} = cte$.

■ Demostración de α ²⁸⁴:

Sea E un conjunto cualquiera de estados de equilibrio-Gibbs en el que ‘desembocan’ ciertos sistemas termodinámicos compuestos S_C desde algún subdominio S_u en proceso a $E_{Gibbs} = cte$.

Por los resultados obtenidos en la sección 1.3.3. (parte 3), en E un sistema S_C evoluciona recurrentemente a $E_{Gibbs} = k$ y $S_{Gibbs} = m$ (siendo k y m valores constantes) sin poder salir de E con la ligadura $E_{Gibbs} = m$; y además su movimiento está acotado en el espacio. Así, si un S_C está en un $e \in E$, tampoco puede salir de E a $S_{Gibbs} = S_{Gibbs}(e)$, ya que con la propia dinámica termodinámica adquirida con dicho valor de S_{Gibbs} al llegar E permanece en E . De esta manera resulta que se cumple una de las condiciones necesarias para que E sea un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs a $S_{Gibbs} = k$ (ver postulado

²⁸⁴Callen expuso una demostración parcial de que son equivalentes el Principio de Máxima Entropía de Gibbs y el Principio de Mínima Energía de Gibbs, que puede leerse de su obra *Thermodynamics* (ver, por ejemplo, páginas 85 y 86 de la versión española de *Thermodynamics*). Dicha exposición de Callen es falaz, como se detalla seguidamente en esta nota, y en realidad ni siquiera se puede tomar como alternativa de parte de la demostración de la proposición α (como en principio cabría esperar por lo que sugiere el propio Callen en dicha obra). Callen expuso lo siguiente al respecto:

“Para demostrar la equivalencia de los dos criterios extremales, demostraremos simplemente que si la energía no fuese mínima la entropía no podría ser máxima en el equilibrio.

Supongamos que la energía no tuviese el valor mínimo posible compatible con la entropía dada. Retiremos energía del sistema en forma de trabajo, manteniendo la entropía constante. A continuación devolvamos esta energía al sistema en forma de calor. La entropía del sistema aumentará necesariamente, de acuerdo con la relación cuasiestática $dQ = TdS$. El sistema recuperará su energía original, pero con una entropía mayor. Como esto es incompatible con el requerimiento de que el estado original sea el estado de entropía máxima, hemos llegado a una inconsistencia que demuestra que el estado de equilibrio original es el estado de energía mínima para la entropía dada.”

De dicho argumento se recalca de entrada aquí, desde un punto de vista estrictamente lógico-conceptual, que se sale de la termodinámica de Gibbs, pues, como puede apreciarse en el fragmento entrecomillado anterior, Callen recurre precisamente a la termodinámica de Clausius para su argumentación. Esto denota que no son lógicamente equivalentes ambas alternativas. En efecto, si ambas alternativas fuesen lógicamente equivalentes, no sería necesario salirse de la termodinámica de Gibbs.

En cualquier caso, es falaz el argumento de Callen porque toma como premisa de partida una que contraviene una de las premisas necesarias para que un estado termodinámico dado sea efectivamente de equilibrio-Gibbs. Según el postulado adicional 8, un estado es de equilibrio-Gibbs o no en función de la evolución que se presupone para el entorno del sistema dado; sin embargo, al suponer que se puede disminuir la energía de un sistema en un estado de equilibrio-Gibbs a $S = cte$ se supone implícitamente que el entorno deja de corresponder al estado de equilibrio-Gibbs dado de entrada, lo cual implica que deja de considerarse estado de equilibrio-Gibbs a $S = cte$ (al menos en lo que respecta a la definición establecida en este ensayo sobre lo que es estado de equilibrio-Gibbs). Así, la conclusión que extrae implícitamente Callen no responde a un estado de equilibrio a $S = cte$ dado, lo cual contraviene la suposición explícita de Callen de que considera de hecho un estado de equilibrio-Gibbs a $S = cte$.

Así, dicho argumento de Callen no puede considerarse ni parcialmente válido en relación a la conclusión para el que fue confeccionado.

adicional 8), en lo que respecta a los sistemas S_C asociados a E . Sin embargo, no es una condición suficiente para ello, pues falta además que exista un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs Su' desde el que pueda llegarse a E tanto en proceso reversible-Clausius a $S_{Gibbs} = cte$ como en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ a $S_{Gibbs} = cte$.

Este dominio Su' existe. Se trata del conjunto de estados tales que $S_{Gibbs} = k$ con energía $E_{Gibbs} > m$. En efecto, por lo expuesto en la sección anterior, desde un estado de energía E_{Gibbs} puede accederse a otro estado de menor energía E_{Gibbs} , a $S_{Gibbs} = cte$, tanto por proceso \mathbb{P}_{RC} como por proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$. Por tanto queda garantizada la existencia de Su' , por lo que E también es un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs a $S_{Gibbs} = cte$.

Sea E un conjunto cualquiera de estados de equilibrio-Gibbs en el que 'desembocan' ciertos sistemas termodinámicos compuestos S_C desde algún subdominio Su en proceso a $S_{Gibbs} = cte$.

Por los resultados obtenidos en la sección 1.3.4. (parte 3), en E un sistema S_C acaba evolucionando recurrentemente a $S_{Gibbs} = k$ y $E_{Gibbs} = m$ (siendo k y m valores constantes) sin poder salir de E con la ligadura $S_{Gibbs} = k$; además, su movimiento está acotado en el espacio (si no fuese así, no podría hablarse de evolución recurrente en un conjunto E). Así, si un S_C está en un estado e tal que $e \in E$, tampoco puede salir de E a $E_{Gibbs} = E_{Gibbs}(e)$, ya que con la propia dinámica termodinámica adquirida con dicho valor de E_{Gibbs} al llegar E permanece en E . De esta manera, resulta que se cumple una de las condiciones necesarias para que E sea un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs a $E_{Gibbs} = m$ (ver postulado adicional 8), en lo que respecta a los sistemas S_C asociados a E . Sin embargo, no es una condición suficiente para ello, pues falta además que exista un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs Su' desde el que pueda llegarse a E tanto en proceso reversible-Clausius cumpliéndose $E_{Gibbs} = cte$ como en proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ tal que $E_{Gibbs} = cte$.

Este dominio Su' existe. Se trata del conjunto de estados tales que $E_{Gibbs} = m$ con entropía $S_{Gibbs} < k$. En efecto, por lo expuesto en la sección 1.3.3. (parte 3), desde un estado de entropía S_{Gibbs} puede accederse a otro estado de más S_{Gibbs} , a $E_{Gibbs} = cte$, tanto por proceso \mathbb{P}_{RC} como por proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$. Por tanto queda garantizada la existencia de Su' , por lo que E también es un conjunto de estados de equilibrio-Gibbs a $E_{Gibbs} = cte$.

Una conclusión importante que se infiere de la proposición α es que son iguales el conjunto de estados de equilibrio-Gibbs a $E_{Gibbs} = cte$ y el de estados de equilibrio-Gibbs a $S_{Gibbs} = cte$.

Por otra parte, también puede demostrarse que un subdominio Su_1 a $E_{Gibbs} = cte$ asociado a un E no es igual al subdominio Su_2 a $S_{Gibbs} = cte$ asociado al mismo E . Por lo expuesto en la sección anterior se colige que en el subdominio Su_1 se cumple $E_{Gibbs} = cte$, pero no se cumple $S_{Gibbs} = cte$ (ahora bien, en E se cumple tanto $E_{Gibbs} = cte$ y $S_{Gibbs} = cte$). Mientras que en el subdominio Su_2 se cumple $S_{Gibbs} = cte$ pero no $E_{Gibbs} = cte$ (no obstante, la ligadura consistente en $E_{Gibbs} = cte$ si se cumple en E).

El postulado adicional 8 es aplicable a cualquier tipo de ligadura concebida con conceptos termodinámicos que se refiere a un sistema compuesto como un todo. Así, cabe esperar un tipo de estado de equilibrio-Gibbs para cada tipo de ligadura termodinámica. Esto es, cabe esperar un tipo de conjunto E por cada tipo de ligadura termodinámica del tal tipo. Son especialmente importantes las siguientes ligaduras:

- a) Presión uniforme y constante, y temperatura uniforme y constante.
- b) Temperatura uniforme constante.
- c) Presión uniforme constante.

Para las ligaduras tipo a) los conjuntos E son tales que es mínima la denominada energía libre de Gibbs $G \equiv (E_{Gibbs} + p \cdot V) - T_{Gibbs} S_{Gibbs}$ (*Principio de Mínima Energía Libre de Gibbs*); para las ligaduras tipo b) los conjuntos E son tales que es mínimo el denominado potencial de Hemholtz $F \equiv E_{Gibbs} - T_{Gibbs} S_{Gibbs}$ (*Principio de Mínimo*

Potencial de Helmholtz); para las ligaduras tipo c) los conjuntos E son tales que es mínima la entalpía $H \equiv E_{\text{Gibbs}} + p \cdot V$ (*Principio de Mínima Entalpía*). Cada uno de estos teoremas puede demostrarse empleando el *Principio I de Gibbs* conjuntado con la alternativa 1 del *Principio II de Gibbs*, o bien con la alternativa 2 del mismo, ya que ambas alternativas del Principio II son empíricamente equivalentes.

El *Principio de Mínimo Potencial de Helmholtz* tiene especial interés en lo que respecta al estudio termodinámico del fenómeno de la *presión osmótica* a temperatura uniforme constante, que es fenómeno asociado a la manifestación macroscópica de los equilibrios de interacciones mecánicas microscópicas.

Dado el postulado adicional 8, a presión y temperatura uniformes constantes ocurre que dentro de E , si no es unitario, el sistema varía de estado de manera recurrente pasando de un estado de E a otro de manera \mathbb{P}_{RC} cumpliéndose $G = \text{cte}$. Considerando los principios del núcleo de la termodinámica de Gibbs se puede demostrar que a temperatura y presión constantes se alcanza equilibrio-Gibbs en el estado correspondiente a mínima energía de Gibbs (G).

El *Principio de Mínima Energía de Gibbs* tiene especial importancia en el ámbito de la Química, puesto que buena parte de las reacciones químicas importantes se producen en condiciones de presión y temperatura uniformes y constantes.

Una reacción química es una transformación de un conjunto A de sustancias en otro conjunto B de sustancias. Los sistemas químicos tienden, por el postulado adicional 8, a un conjunto E (asociado a las ligaduras externas prefijadas) de estados de equilibrio-Gibbs. Este E puede ser unitario o bien un *continuum* de estados. En caso de que E sea un *continuum*, puede ocurrir que sendas cantidades de las diferentes especies químicas cambien recurrentemente con la condición de que $N_A + N_B$ sea constante (si el sistema está cerrado); o sea, si E es un *continuum* puede ocurrir incluso que recurrentemente se recorran todos los posibles pares (N_A, N_B) tales que $N_A + N_B = \text{cte}$.

Desde el punto de vista microscópico, para los sistemas químicos en situación de equilibrio-Gibbs ocurre lo siguiente en una 1ª aproximación:

El paso de B a A se produce espontáneamente porque las propias moléculas de B pueden retransformarse en las de A sin necesidad de ‘intervención’ externa. En caso de que E sea unitario, el sistema evoluciona para al final producirse un equilibrio dinámico microscópico entre las moléculas de A y B que macroscópicamente se manifiesta en un equilibrio-Gibbs. Ahora bien, si E no es unitario, los respectivos porcentajes finales medios de moléculas de A y B serán variables, y no se descarta la posibilidad de períodos de tiempo (cortos en principio) ocasionales en los que todas las moléculas sean de A y otros períodos ocasionales en los que todas las moléculas sean de B .

1.3.6. Cómo pasar de la termodinámica extendida de Clausius (en la 1ª fase de su 2ª etapa) a la termodinámica extendida de Gibbs

En lo relativo a las extensiones de las termodinámicas a comparar se han desarrollado dos aspectos. Por una parte se ha extendido la propia lógica con la que establecer en cada termodinámica nuevos conceptos y nuevas conclusiones, y por otra parte se ha extendido la aplicación de las ideas que han dado lugar a cada una de las termodinámicas.

La idea fundamental aplicada para la termodinámica de Clausius es construir conceptos métricos científicamente sustentados en los postulados empíricos sobre máquinas térmicas, para luego, al modo estándar de la ciencia cuantitativa, establecer postulados termodinámicos formulados matemáticamente con dichos conceptos métricos implicados. Mientras que la idea termodinámica de Gibbs es construir los conceptos métricos de la termodinámica experimentando científicamente con los sistemas termodinámicos sin tomar como punto de partida los propios postulados de la ciencia de las máquinas

térmicas, y aplicando la idea de interacción entre sistemas heredada de la mecánica clásica.

En lo relativo a la extensión de la lógica en las extensiones de Clausius y Gibbs

De entrada, la extensión de la lógica para subsiguientemente extender la termodinámica de Clausius se basa fundamentalmente, al igual que la obtención de la extensión de la termodinámica de Gibbs por medio de la extensión de la lógica, en aplicar la lógica de los enunciados condicionales contrafácticos y en las ideas de Cantor asociadas a su construcción de los números reales. Al pasar de la termodinámica de Clausius a la extensión de la termodinámica de Clausius por extensión de la lógica se realizan una serie de operaciones lógico-conceptuales que pueden dividirse en dos grupos:

- 1) Introducción de nuevos conceptos derivados de los de la termodinámica de Clausius por medio de *definiens* en base a enunciados condicionales contrafácticos y las ideas de Cantor para su construcción de los números reales.
- 2) Inferencias lógicas que parten de premisas obtenidas aplicando conceptos obtenidos en 1) aplicando enunciados condicionales contrafácticos.

En lo que respecta al paso de la termodinámica de Gibbs a su extensión por extensión de la lógica se puede establecer un comentario paralelo y afín al anterior.

Lo que se concluye de entrada respecto de la introducción de nuevos conceptos en las extensiones termodinámicas por extensión de la lógica es que se pueden definir teóricamente nuevos tipos de sistemas termodinámicos que no estaban determinados explícitamente en las termodinámicas no extendidas. Aunque estos nuevos tipos de sistemas termodinámicos son lógicamente posibles, es una cuestión de carácter empírico que existan físicamente o que al menos puedan tomarse como aproximaciones válidas para cierto margen de error experimental²⁸⁵. Así, la propia existencia de tales sistemas termodinámicos como aproximaciones empíricas puede incluirse como postulado adicional tanto en el caso del paso a la extensión de la termodinámica de Clausius como en el caso del paso a la extensión de la termodinámica de Gibbs. Ahora bien, los sistemas termodinámicos específicos de la extensión de la termodinámica de Gibbs no pueden definirse en el contexto de los conceptos propios de la termodinámica de Clausius; y comentario similar respecto a los sistemas termodinámicos específicos de la extensión de la termodinámica de Gibbs.

El esquema que sigue (esquema 7) en la siguiente página extracta lo expuesto hasta ahora en esta sección 1..3.6. (parte 3).

Un punto clave a considerar tanto al pasar de la termodinámica de Clausius a su extensión como al pasar de la termodinámica de Gibbs a su extensión es, en consonancia con lo comentado en la sección 2.2. (parte 2), que de los postulados que fundamentan sendas extensiones se han de poder deducir tanto los postulados que fundamentan la termodinámica de Clausius como los postulados que fundamentan la termodinámica de Gibbs, simplemente aplicando sendos postulados de las respectivas extensiones para los sistemas de Clausius (relativamente restringidos), por una parte, y los sistemas de Gibbs (relativamente restringidos), por otra.

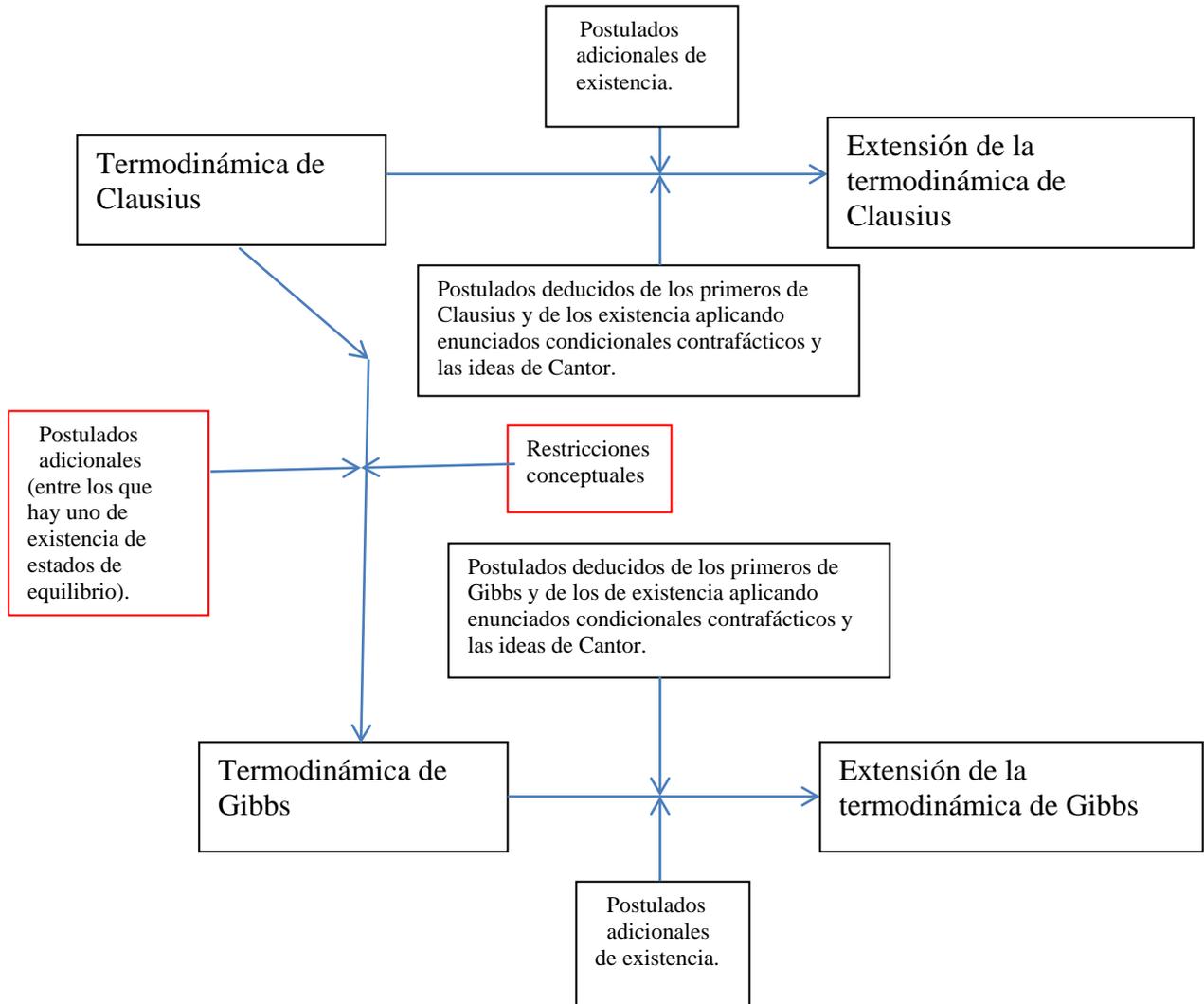
Con lo comentado hasta aquí en esta sección puede establecerse ya un camino para pasar de la extensión de la termodinámica de Clausius asociada a la extensión de la lógica a la extensión de la termodinámica de Gibbs asociada a la extensión de la lógica.

En 1^{er} lugar, se introducen nuevas magnitudes empleando *definiens* que incluyan enunciados contrafácticos.

²⁸⁵Por ejemplo, según dejó claro David Jou en *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinámica del procesos irreversibles*, los sistemas en no equilibrio-Gibbs en equilibrio local no tienen existencia empírica estrictamente corroborada, pero aparte de servir como `primera aproximación empírica son los sistemas de no equilibrio matemáticamente más simples.

En 2º lugar, se introducen los postulados existenciales empíricamente constatados requerido como condición necesaria para poder extender los postulados adicionales a considerar para pasar de Clausius a Gibbs.

En 3º lugar, con las nuevas magnitudes introducidas en el 1º paso se establecen nuevos enunciados a partir de los 7 postulados adicionales necesarios para pasar de la termodinámica de Clausius a la termodinámica de Gibbs, aplicando la lógica extendida y las ideas subyacentes de Cantor en su construcción de los números reales.



ESQUEMA 9

En 4º lugar, los conceptos derivados de la termodinámica de Clausius se restringen (en aras de llegar a la extensión de Gibbs), aunque no así los introducidos al margen de la termodinámica de Clausius.

En 5º lugar, de los postulados obtenidos después de los pasos 1, 2 y 3 (incluyendo los mencionados postulados existenciales) se establecen tanto los postulados de la extensión de Gibbs como los existenciales.

Ahora bien, este establecimiento de postulados fundamentales no existenciales para la extensión de Gibbs no es sólo una inferencia, pues se requiere de cierta restricción previa en los conceptos de la propia extensión de Clausius que permita llegar a los conceptos de la extensión de Gibbs. Para poder aplicar los 5 primeros postulados adicionales para pasar de Clausius a Gibbs en el paso de la extensión de Clausius a la extensión de Gibbs es necesario introducir más magnitudes definidas con condicionales contrafácticos.

Como es sabido, para pasar de la termodinámica de Clausius a la de Gibbs es necesario aplicar ciertas restricciones a los conceptos de Clausius. Así, *a priori* se ha de considerar de entrada que todo concepto de la termodinámica de Gibbs puede derivarse de los conceptos de la termodinámica de Clausius teniendo presente, no obstante, el concepto de equilibrio-Gibbs (que no está presente en la termodinámica de Clausius). De todas maneras, si se considera el corolario IV del postulado adicional 7 que figura en la sección 2.1.3.3. (parte 2), resulta finalmente que los nuevos tipos de sistemas que se puedan idear aplicando una lógica ampliada para la termodinámica de Gibbs son, en perspectiva lógica, un subconjunto de los nuevos tipos de sistemas que lógicamente se puedan idear aplicando una lógica ampliada para la termodinámica de Gibbs. Pero se ha de observar al respecto que la existencia de los denominados sistemas en no equilibrio pero en equilibrio local existen, estrictamente hablando, por un postulado adicional de existencia al pasar de la termodinámica de Gibbs a la extendida de Gibbs, y no necesariamente por un postulado de existencia al pasar de la termodinámica de Clausius a la extendida de Clausius. En efecto, los postulados adicionales empíricos (de existencia) para la extensión de Gibbs no necesariamente se deducen de los postulados adicionales empíricos (de existencia) para pasar de la termodinámica de Clausius a su extensión, y viceversa.

Así, en definitiva, para pasar de la extensión de Clausius a la extensión de Gibbs se ha de realizar de entrada lo siguiente:

1. Eliminar de entrada todos aquellos postulados de existencia que impliquen conceptos no presentes en Gibbs pero sí presentes en Clausius.
2. Deducir los postulados que se obtienen restringiendo adecuadamente los conceptos implicados en los postulados para pasar de Clausius a Clausius extendido.
3. Introducir más postulados para pasar de la termodinámica de Clausius a la de Gibbs.
4. Introducir postulados de existencia de sistemas que pueden ser definidos, por medio de la lógica de los contrafácticos y las ideas subyacentes de Cantor en su construcción de los números reales, en el contexto de los conceptos termodinámicos genuinos de Gibbs.

A destacar que el punto 4 abarca el tema del postulado de existencia de los sistemas en no equilibrio que están en equilibrio local.

1.4.► Comparación entre la termodinámica de Carathéodory y la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana ◀

En atención a la metodología prescrita en el capítulo 2 de la 2ª parte, las conclusiones comparativas al respecto de Clausius y Carathéodory se han fundamentado en el camino lógico-conceptual a seguir para pasar de la termodinámica de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana (la parte de la termodinámica clausiana donde más ostensible está su contenido) a la termodinámica de Carathéodory. Dado lo prescrito en el mismo capítulo, dicho camino ha de partir del contenido de los postulados fundamentales de dicha termodinámica clausiana, y desembocar en los axiomas de Carathéodory.

Es importante recordar que en el sentido estricto no es formal la enunciación clausiana de su termodinámica crucial elegida como punto de partida. Esto ha implicado, que en pos de lo prescrito se haya acudido a las reconstrucciones ya planteadas de partes fundamentales de la termodinámica clausiana.

Al haber elegido como punto de partida la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana han quedado como aseveraciones puente *a posteriori* las de las otras partes de la termodinámica clausiana fundamentadas sobre dicha termodinámica clausiana (calificada aquí de crucial).

Más concretamente, como puntos de partida clausianos se han tomado las propiedades fundamentales de las magnitudes de calor y trabajo, PQW , el principio de imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie clausiano, las reconstrucciones expuestas en los capítulos 4, 5 y 6 (de la parte 1) en torno al concepto entrópico clausiano, y la versión entrópica clausiana de la 2ª Ley. Los axiomas de 'llegada' son los de Carathéodory.

1.4.1. ¿Comparación inicial entre los conceptos fundamentales de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana y los fundamentales de la termodinámica de Gibbs?

1ª. Aunque, como deducción clausiana, puede establecerse un enunciado que se escriba igual que el del axioma 1 de Carathéodory, se ha de considerar que el concepto de adiabático en Carathéodory no es lógicamente equivalente al de Clausius.

Carathéodory introdujo de manera positiva su concepto de “adiabático”, mientras que el concepto de “adiabático” en la termodinámica clausiana es introducido negativamente (significando ausencia de transferencia calorífica). Utilizando diagramas de Venn, cabe esperar *a priori* lo siguiente al considerar comparativamente ambos conceptos de adiabático:



Diagrama de Venn de la relación entre el dominio empírico del concepto de adiabático-Clausius y el de RE adiabático-Carathéodory.

Ahora bien, yendo al campo de lo empírico, sea el caso de una acción química pura. Este proceso es adiabático-Clausius, ya que se desarrolla a $Q = 0$; y, por otra parte, si un vaso impide que un sistema se caliente o enfríe por acción química pura, éste puede que sea adiabático-Carathéodory.

Por otra parte, los vasos de materiales no conductores del calor (o muy malos conductores del calor, como los vasos Dewar o ‘termos’), en la práctica no permiten calentamientos por fricción en buena parte de los casos. Por tanto, cualquier vaso que esté constituido de alguna manera de material refractario puede ser un vaso adiabático-Carathéodory. Y resulta que siempre que el proceso consista en una acción de puro rozamiento, el proceso será adiabático-Clausius, ya que si sólo a fricción, $Q = 0$.

En general, por la propia definición de vaso adiabático-Carathéodory se infiere que siempre que un vaso es adiabático-Carathéodory éste conlleva siempre proceso adiabático-Clausius, ya que un vaso adiabático-Carathéodory impide por definición cualquier influencia externa no mecánica en su interior, y si no hay influencia externa no mecánica, seguro que se produce un proceso a $Q = 0$.

Ahora bien, una fricción pura sobre un vaso metálico es proceso adiabático-Clausius porque se desarrolla a $Q = 0$, pero empíricamente un vaso metálico sometido a fricción no puede impedir calentamiento del sistema que contiene, estando inmóvil o no deformado. Por tanto, es posible que un proceso sea adiabático-Clausius pero no adiabático-Carathéodory. Así, un calentamiento por fricción de un material cualquiera conductor del calor no es adiabático-Carathéodory, ya que un material conductor del calor no ‘garantiza’ la protección de un sistema a cambios cuando está en reposo o el vaso no se deforma.

2ª. Un aspecto fundamental a comparar entre Clausius y Carathéodory atañe a sendas construcciones entrópicas de Clausius y Carathéodory. En este apartado se argumenta que hay diferencias lógicas substanciales entre la construcción entrópica de Clausius y la de Carathéodory. Puesto que en relación a ambas construcciones entrópicas hay diferencias lógicas, se colige desde la perspectiva entrópica, que desde un punto de vista lógico son diferentes la termodinámica clausiana y la termodinámica de Carathéodory. Ahora bien, que haya diferencias lógicas entre sendas construcciones entrópicas de Clausius y Carathéodory no implica que no haya equivalencia empírica entre ambas.

Dado que no hay equivalencia lógica al respecto, ha de existir un determinado conjunto de postulados empíricos adicionales si efectivamente hay equivalencia empírica entre ambas concepciones entrópicas.

Es el siguiente el diagrama de Venn que representa la diferencia que hay en principio entre el contenido del concepto de adiabático-Clausius con el de adiabático-Carathéodory:

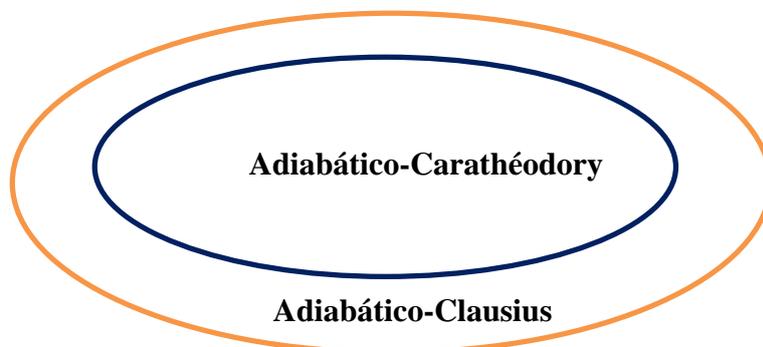


DIAGRAMA 26

Diferencias lógicas entre la construcción entrópica clausiana y la de Carathéodory:

Hay al menos dos diferencias lógicas entre ambos conceptos entrópicos:

- 1) La entropía en Clausius es una función de estado auxiliar establecida con el objetivo de determinar si son equivalentes o no 2 transformaciones cualesquiera de calor en trabajo (o viceversa), mientras que Carathéodory introduce explícitamente su función entrópica como algo que matemáticamente puede existir sin más, como tal, en el contexto de los procesos cuasiestáticos de sistemas simples, a pesar de que Carathéodory introduce su axioma 2 (el axioma de Carathéodory que da lugar a su concepto entrópico) previamente a la introducción de los procesos cuasiestáticos, es decir, en un contexto más general que el de los procesos cuasiestáticos.
- 2) **A diferencia de lo que ocurre en Carathéodory, la construcción entrópica clausiana (ver capítulos 6 y 7) no requiere basarse en la diferenciabilidad de la función trabajo en algún contexto concreto, o en algún otro supuesto aparte de los inherentes a la propia construcción primigenia del concepto de trabajo²⁸⁶.**

En lo que respecta al punto 1) anterior, conviene indicar que el objetivo de Clausius de establecer su función entrópica, es decir, una función de estado con la que dirimir si dos transformaciones son equivalentes, sólo es satisfecho *de facto* en lo relativo a los procesos \mathbb{P}_{RC} (ver capítulos 6 y 7). A pesar de esto, dado que al menos como límite teórico existen los procesos \mathbb{P}_{RC} no cuasiestáticos (ver sección 1.2.3. de la parte 1) aparte de los \mathbb{P}_{RC} cuasiestáticos, se concluye que tanto lógicamente como empíricamente Clausius sí fue más allá de los procesos cuasiestáticos en lo relativo al concepto de S.

En lo que respecta a Carathéodory, su introducción entrópica está restringida a los procesos cuasiestáticos¹²⁸, sobre los que aplica su axioma 2 para llegar a la conclusión, a través de consideraciones geométricas implicadas en la teoría de las ecuaciones diferenciales de Pfaff, de que ha de existir una función de estado x_0 (protoentrópica) tal que $d\epsilon + dA = M dx_0$, siendo M un factor multiplicador. De la función de estado x_0 establece, seguidamente, otra función de estado que él identifica con la entropía de Clausius. Así, la entropía termodinámica S en Carathéodory es una función de estado que en realidad está asociada a los procesos cuasiestáticos sin hacer referencia a los procesos en general de las máquinas térmicas, y cuya existencia queda asegurada en base al

²⁸⁶Sobre la concepción primigenia de magnitud de trabajo, ver también artículo Análisis de la extensión de la magnitud de trabajo al contexto relativista, en *Revista Española de Física*. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

cumplimiento del axioma 2 de Carathéodory aplicado en el contexto de los procesos cuasiestáticos. Se ha de advertir, no obstante, que el axioma 2 de Carathéodory es válido en un contexto más amplio que el de los procesos cuasiestáticos; de hecho, como queda mostrado en la demostración del mismo a partir de Clausius, este axioma es válido también para cualquier proceso de los considerados por el propio Clausius.

Dada la construcción entrópica de Carathéodory, y dado que el conjunto de los procesos cuasiestáticos es un subconjunto propio del de los reversibles (ver sección 1.2.3. de la parte 1), se concluye que la construcción entrópica de Clausius está establecida en un contexto más general que el de la de Carathéodory.

En lo que respecta al punto 2) anterior, con lo acabado de exponer queda patente que la función protoentrópica x_0 de Carathéodory no podría introducirse si previamente no se cumplieran las 2 siguientes condiciones:

- 1) la propia función A (de trabajo de una fuerza) es diferenciable en relación a los parámetros (o variables) de estado (de los sistemas simples termodinámicos).
- 2) la función ϵ (de energía interna) es diferenciable en relación a los parámetros de estado (de los sistemas simples termodinámicos).

■ Para la comparación a establecer es fundamental vislumbrar que Carathéodory considera que es estrictamente en los procesos cuasiestáticos (y no en otros) donde puede afirmarse que tanto la función A como la función ϵ cumplen las antedichas condiciones 1 y 2. Para demostrar que en los procesos cuasiestáticos la función A es diferenciable en relación a los parámetros de estado, Carathéodory considera precisamente, como punto de partida, la fórmula newtoniana diferencial para el cálculo de trabajo. Según esta fórmula la función de trabajo es diferenciable respecto a la función fuerza (la cual, a su vez, es diferenciable respecto a parámetros cinemáticos de la mecánica clásica), pero para garantizar que la función A es diferenciable en relación a los parámetros de estado es necesario restringir el dominio de procesos al de los cuasiestáticos.

En efecto, en los procesos cuasiestáticos el sistema está en equilibrio con su entorno; entonces, considerando las leyes de Newton, la fuerza que desarrolla trabajo resulta que es determinable a partir del estado mecánico del sistema y, además, resulta ser diferenciable respecto a los valores de los parámetros mecánicos que determinan el estado mecánico del sistema. Así, dado que la función A de trabajo es diferenciable respecto a la fuerza que desarrolla el trabajo, y esta fuerza es diferenciable respecto a los parámetros de estado mecánico del sistema, se concluye que la función A de trabajo es diferenciable respecto a los parámetros de estado del sistema.

Puede vislumbrarse que las anteriores suposiciones 1 y 2 son inherentes a la construcción entrópica de Carathéodory; sin embargo, en lo que respecta a Clausius estas dos suposiciones no forman parte del conjunto de suposiciones implicadas en su construcción entrópica. Clausius, en su construcción entrópica termodinámica, ni siquiera realiza referencia explícita o implícita a una fórmula de cálculo de trabajo. Es *a posteriori*, una vez establecido su concepto entrópico, que implícitamente Clausius introduce una hipótesis de diferenciabilidad en cuanto a la función de trabajo, y también en lo que respecta a la magnitud de calor, pero con el objetivo añadido de tratar los procesos termodinámicos que conllevan cambios diferenciales de estado. Es decir, en contrapartida al planteamiento de Carathéodory, es posible introducir el concepto entrópico clausiano sin necesidad de suponer la diferenciabilidad de ninguna función esencialmente implicada en el propio concepto entrópico clausiano.

Diferencias empíricas entre sendas construcciones entrópicas de Clausius y Carathéodory:

El carácter de las diferencias empíricas entre sendas construcciones entrópicas de Clausius y Carathéodory depende de si la perspectiva es clásica o relativista. Así, se

distingue entre lo concluido en perspectiva no relativista y lo concluido en perspectiva relativista. Seguidamente se establece la comparación en perspectiva no relativista.

A pesar de que lógicamente no es lo mismo proceso reversible que proceso cuasiestático, en principio puede ocurrir que no existan empíricamente procesos reversibles no cuasiestáticos. Así, si dichos procesos no existiesen empíricamente, habría equivalencia empírica entre proceso reversible en Clausius y proceso cuasiestático.

En mecánica clásica un proceso puede ser perfectamente reversible aunque no sea cuasiestático. Por tanto, dado que en principio la termodinámica es reducible a la mecánica, en principio cabe esperar que haya procesos termodinámicos reversibles no cuasiestáticos. En el ámbito de los fluidos hay ejemplos de procesos termodinámicos reversibles no cuasiestáticos (ver sección 1.2.2. de la parte 1). Se trata, en realidad, de procesos relativamente especiales porque constituyen casos límite que no se dan realmente pero a los que indefinidamente puede efectuarse aproximación experimentalmente todo lo que se quiera. Por tanto, se concluye que entre la construcción entrópica clausiana y la de Carathéodory hay diferencias tanto lógicas como empíricas, a pesar de que las diferencias empíricas atañen a casos límite de lo físicamente posible (casos límites que además no dejan de ser fundamentales desde un punto de vista teórico).

Por otra parte, el que sea diferenciable o no la función de trabajo en procesos cuasiestáticos tiene una importancia clave en el tema de la aplicabilidad del planteamiento de Carathéodory en el contexto de la teoría especial de la relatividad (ver 2.2.1.2.3 de la parte 1); sin embargo, en el contexto clásico no lo tiene en relación a la comparación establecida, porque en el contexto clásico la función de trabajo siempre es diferenciable (y así lo consideraba el propio Clausius²⁸⁷).

1.4.2. ¿Cómo pasar de Clausius (en la 1ª fase de su 2ª etapa) al axioma 1 de Carathéodory?

En la termodinámica de Clausius está presente PQW (ver capítulo 3 de la parte 1), que es la base empírica para establecer la relación de equivalencia subyacente en la metrización fundamental que conduce a la magnitud de energía termodinámica clausiana E . En dicho capítulo 3 se demuestra, partiendo de PQW , la existencia de una función E que corresponde a la energía termodinámica clausiana (ver proposición IV del mencionado capítulo 3 de la parte 1). Ahora bien, dado que Carathéodory también consideró las acciones químicas (ver capítulo 12 de la 1ª parte, junto con la sección 1.3.2. de la parte 3), para pasar de Clausius al axioma 1 de Carathéodory es necesario considerar además, aparte de PQW , dos principios de equivalencia adicionales, que son precisamente **los postulados adicionales 1 y 2** (afines a PQW) expuestos en la sección 1.3.2. de la parte 3 (sección incluida en el análisis comparativo de la termodinámica clausiana en relación a la gibbsiana), y que versan sobre la equivalencia de los procesos de trabajo con los de acción química, y de los procesos caloríficos con los de acción química.

Una vez asentados los tres principios de equivalencia a aplicar (PQW , postulado adicional 1 y adicional 2), se estará en condiciones de establecer cantidades equivalentes de trabajo mecánico con trabajo químico, de calor con trabajo químico, y de calor con trabajo. Una vez en este punto, para llegar a un concepto de E termodinámica que abarque las equivalencias entre los procesos macroscópicos señalados, se ha de efectuar seguidamente otra operación lógico-conceptual homóloga a una que se realiza en la construcción de la energía E termodinámica de Clausius, o sea, homóloga a la introducción del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* reducido al contexto de los procesos caloríficos y de trabajo mecánico (máquinas térmicas). Así se ha

²⁸⁷Ver, por ejemplo, Moulines, C. U., The crystallization of Clausius's phenomenological thermodynamics. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

de introducir un principio de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie ampliado al ámbito que incluya también los procesos de acción química (además de los caloríficos y los de trabajo). Este principio ampliado de imposibilidad podría enunciarse así:

No es posible que en un ciclo sobre un sistema termodinámico dado cualquiera la suma neta de cantidades de calor transferidas con cantidades de trabajo transferidos y cantidades de acción química transferidas sea diferente de 0.

■ Así se ha de incluir otro postulado (**postulado adicional 3**) que conjuntado con *PQW*, el postulado adicional 1, el adicional 2 y el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* del contexto clausiano dé lugar a dicho principio ampliado de imposibilidad.

Postulado adicional 3:

a) No es posible que en un ciclo que efecte a un sistema termodinámico dado cualquiera, tal que sólo haya transferencias de calor y transferencias de acciones químicas, no sea nula la suma de las cantidades de calor transferidas con las de acciones químicas transferidas.

b) No es posible que en un ciclo que efecte a un sistema dado cualquiera, tal que sólo haya transferencias de trabajo y transferencias de acciones químicas, no sea nula la suma de las cantidades de trabajo transferidas con las de acciones químicas transferidas.

■ Dada la homología entre los dos primeros principios adicionales y *PQW*, dada la homología del principio ampliado de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie con el principio de imposibilidad del contexto clausiano, y dado que tanto *W* como *Q* son funciones diferenciales respecto de los parámetros con los que se calculan, se colige que *W_{químico}* es una función diferencial respecto de los parámetros con los que se calcule. Puede entonces construirse, de manera homóloga a como se construye el concepto métrico de energía termodinámica clausiana (ver capítulo 3 de la parte 1), un nuevo concepto de energía termodinámica *E'* (que es ampliación de la energía termodinámica clausiana pero no es todavía la energía termodinámica gibbsiana) tal que se cumple que es una función diferencial de estado (respectos a los parámetros con los que se calcule *Q*, *W* y *W_{químico}*) y

$$dE' = dW + dQ + dW_{\text{químico}}$$

Dados los postulados clausianos a aplicar para pasar de la termodinámica clausiana a la *E* gibbsiana, no es en absoluto necesaria la aplicación del *Principio 0* para ello.

Por otra parte, es destacable que *E'*, al igual que la *E* de Clausius, es función de estado. Esto queda constatado de manera similar a cómo se constata que es función de estado la energía termodinámica de Clausius (ver proposición IV del capítulo 2 de la 1ª parte).

Restricción de *E'* para obtener la energía termodinámica de Carathéodory

Ahora bien, como se expone en las secciones inmediatamente subsiguientes, una vez llegado al concepto de *E'*, para seguidamente llegar al *axioma 1 de Carathéodory* es necesario restringirse a continuación al dominio de los procesos cuasiestáticos de Carathéodory (ver sección siguiente). Esto es, para llegar a la energía termodinámica de Carathéodory ϵ es necesario seguir con una restricción de los conceptos de *W*, *Q* y *W_{químico}* al contexto de los procesos cuasiestáticos de Carathéodory, así como una restricción al mismo contexto de *PQW*, el Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie en el contexto clausiano (para máquinas térmicas), y los postulados adicionales 1, 2 y 3. Ahora bien, dado que todo proceso cuasiestático de Carathéodory es \bar{P}_{RC} , los resultados asociados a los procesos \bar{P}_{RC} también son válidos para los procesos cuasiestáticos de Carathéodory. Esto implica que se interponga un paso previo a la restricción de dichas concepciones al contexto de los procesos cuasiestáticos de Carathéodory, consistente en restringir dichas concepciones al contexto de los procesos \bar{P}_{RC} , para pasar seguidamente a realizar las correspondientes restricciones al contexto de los procesos cuasiestáticos de Carathéodory. Una vez restringidas dichas concepciones al contexto de los procesos cuasiestáticos, seguidamente se construye un concepto de energía termodinámica basado en tales concepciones y postulados restringidos a los procesos cuasiestáticos de

Carathéodory; sin embargo, con ello no se llega todavía a la energía termodinámica ϵ , sino a un concepto de energía termodinámica que aquí se denominará ϵ' .

Sea $W_{\text{Carathéodory}}$ la restricción de W al contexto de Carathéodory; sea $Q_{\text{Carathéodory}}$ la restricción de Q al contexto de Carathéodory, y sea $W_{\text{químico Carathéodory}}$ la restricción de $W_{\text{químico}}$ al contexto de Carathéodory. Dado lo expuesto anteriormente en esta sección, puede introducirse lícitamente el siguiente diagrama para las relaciones de equivalencia e interconversión asociadas $Q_{\text{Carathéodory}}$, $W_{\text{Carathéodory}}$ y $W_{\text{químico Carathéodory}}$:

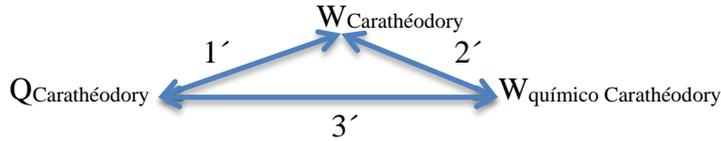


DIAGRAMA 27

Las flechas dobles que figuran en el anterior esquema representan relaciones de equivalencia entre los procesos asociados directamente a las magnitudes que aparecen en el mismo diagrama.

La relación de equivalencia correspondiente a la flecha 1' del diagrama es una restricción carathéodoriana, asociada al par $(Q_{\text{Carathéodory}}, W_{\text{Carathéodory}})$, de la relación de equivalencia clausiana asociada a PQW . Comentario similar en relación a sendas relaciones de equivalencia carathéodorianas de los pares $(W_{\text{Carathéodory}}, W_{\text{químico Carathéodory}})$ y $(Q_{\text{Carathéodory}}, W_{\text{químico Carathéodory}})$.

En definitiva, de manera afín a cómo se construye el concepto clausiano de energía termodinámica (ver capítulo 2 de la 1ª parte), se puede construir un nuevo concepto de energía termodinámica ϵ' (que todavía no es la energía termodinámica ϵ de Carathéodory) aplicando tres principios de equivalencia y dos de imposibilidad: una restricción de PQW al contexto de Carathéodory, una restricción al contexto de Carathéodory del principio clausiano de imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie, una restricción al contexto de Carathéodory del postulado adicional 1 introducido anteriormente, una restricción al contexto de Carathéodory del postulado adicional 2 introducido anteriormente, y una restricción al contexto de Carathéodory del postulado adicional 3.

Dada la naturaleza de ϵ' , y dado que se cumple $dE' = \delta W + \delta Q + \delta W_{\text{químico}}$, se llega a la conclusión de que $d\epsilon' = \delta W_{\text{Carathéodory}} + \delta Q_{\text{Carathéodory}} + \delta W_{\text{químico Carathéodory}}$. Por otra parte, dado que la función ϵ' ha sido introducida a partir de PQW y dos postulados afines a PQW , se llega a la conclusión de que la función ϵ' es una función de estado. En efecto, a esta conclusión se llega de manera afín a cómo se llega que es de estado la función de energía termodinámica E clausiana es de estado partiendo de PQW (ver proposición IV del capítulo 3 de la parte 1).

A continuación se añade otro nuevo postulado, el postulado adicional 4, por el que se cumple $\delta W_{\text{químico Carathéodory}} = \sum_i \sum_k l_{ki} \cdot dm_{ki}$, donde un par (k,i) indica una determinada fase i (una parte i físicamente homogénea del sistema) consistente en una substancia química k de las constituyentes de la fase i , de manera que l_{ki} corresponde a una función asociada a m_{ki} (masa de la especie química k constituyente de la fase i), que además depende de m_{ki} . Este postulado adicional 4 es afín al postulado adicional 4 de la sección 1.3.2. (parte 3); de hecho, ambos postulados son equivalentes. Las masas m_{ki} son cantidades de materia (y no masas inerciales), y como tales se cumple $m_{ki} = C_{ki} \cdot N_{ki}$ (C_{ki} :

constante, N_{ki}^{288} : n° de moles del postulado adicional 4 de la sección 1.3.2. de la parte 3, que corresponde a la substancia k en la fase i).

Por otra parte, en el contexto de Clausius, el valor Q de un proceso se puede determinar (o calcular) considerando tanto las masas m_i respectivas de las fases i como las respectivas capacidades caloríficas específicas de las fase i y las variaciones de las temperaturas empíricas asociadas a las fases i (considerar fórmulas termológicas). Considerando las fórmulas termológicas manejadas por Clausius, sin salirse del contexto de Clausius se puede obtener un conjunto de igualdades (válidas también en Carathéodory) que resultan ser del tipo $\delta Q_{\text{Carathéodory}} = \sum_i \delta g_i(m_i, c_i, t_i)$, con g_i como función asociada a la fase i , c_i como capacidad calorífica específica correspondiente a la fase i y t_i la temperatura empírica de la fase i .

Así, considerando $d\epsilon' = \delta W_{\text{Carathéodory}} + \delta Q_{\text{Carathéodory}} + \delta W_{\text{químico Carathéodory}}$ y lo comentado tras haber introducido esta igualdad diferencial, se llega a la conclusión de que $d\epsilon' = \sum_i \delta g_i(m_i, c_i, t_i) + \sum_i \sum_k l_{ki} \cdot dm_{ki} + \delta W_{\text{Carathéodory}}$.

Seguidamente, basándose en la fórmula que utiliza Clausius para determinar trabajos transferidos entre fluidos y entorno: $W_{\text{ext}} = - \int p_{\text{ext}} \cdot dV$ (ver, por ejemplo, sección 8.1 de la 1ª parte), se puede pasar a la fórmula que utiliza Carathéodory en el contexto de los procesos cuasiestáticos que afectan a fluidos homogéneos: $W_{\text{ext}} = - \int p \cdot dV$ (considerar que en un proceso cuasiestático de Carathéodory $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}} = p$). Una vez llegado a dicha fórmula, a continuación, basándose en la justificación mecánica de la misma (justificación también propia del contexto clausiano) se llega a la siguiente fórmula de W_{ext} para sistemas formados por partes homogéneas en general (fórmula de Carathéodory para el trabajo en forma de Pfaffian):

$$dW_{\text{Carathéodory}} = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n,$$

donde $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ son lo que Carathéodory denomina variables de deformación del sistema, y $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ son funciones de las variables $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$.

Dada la forma de Pfaffian para el trabajo según Carathéodory, por substitución se obtiene la siguiente igualdad diferencial para $d\epsilon'$:

$$d\epsilon' = \sum_i \delta g_i(m_i, c_i, t_i) + \sum_i \sum_k l_{ki} \cdot dm_{ki} + \sum_i p_i \cdot dx_i$$

Al llegar a esta igualdad diferencial, el siguiente paso lógico conceptual es retirar de los conceptos establecidos los conceptos de $Q_{\text{Carathéodory}}$ y $W_{\text{químico Carathéodory}}$; sin embargo, no se retira $W_{\text{Carathéodory}}^{289}$. Tanto $Q_{\text{Carathéodory}}$ como $W_{\text{químico Carathéodory}}$ quedan como subyacentes (o implícitas) y extrateóricas respecto de la termodinámica construida de momento, pero asociados a la construcción empírica de los conceptos primitivos de la misma. Ahora bien, al retirar las susodichas restricciones conceptuales de Q y $W_{\text{químico}}$ también se retiran los postulados en los que están implicados dichos conceptos, y entre ellos están los tres principios de imposibilidad asociados a $Q_{\text{Carathéodory}}$, $W_{\text{Carathéodory}}$ y $W_{\text{químico Carathéodory}}$.

Con la operación de retirar los conceptos de $Q_{\text{Carathéodory}}$ y $W_{\text{químico Carathéodory}}$ no se llega todavía al concepto carathéodoriano de ϵ . Para ello se ha de considerar todavía más pasos lógico-conceptuales.

Seguidamente, se excluyen los parámetros de temperatura empírica t_i , de manera que se pasa de una magnitud ϵ' que como función depende de las variables t_i, p_i, V_i, m_i y m_{ki} a una magnitud ϵ'' que como función depende de las variables p_i, V_i, m_i y m_{ki} . Esta

²⁸⁸El número de moles de una especie química i (N_i) es tal que $N_i = \frac{m_i}{\text{masa molar de la especie } i}$, donde m_i es la masa presente de la especie i . La masa molar i queda determinada por el peso molecular (o atómico) de la especie i y el número de Avogadro.

²⁸⁹ Es destacable que en la termodinámica de Gibbs se retira W , algo que no pasa en relación a la termodinámica de Carathéodory.

operación se realiza delimitada en el contexto de las ideas subyacentes de Carathéodory, y no en el de Clausius, pues resulta que Carathéodory estimaba, al igual que otros, que la temperatura t_i es siempre (sin excepción) un parámetro que a su vez es función de p_i , V_i y m_i , por lo que, reconocida la composición química de la fase i (o subsistema homogéneo i a considerar) siempre es posible determinar una función h_i tal que $t_i = h_i(p_i, V_i, m_i)$.

Así, se obtiene una función diferencial ϵ'' de V_i , p_i , m_i y m_{ki} tal que se cumple la igualdad $d\epsilon'' = \sum_i \alpha g_i(m_i, c_i, h_i(p_i, V_i)) + \sum_i \sum_k l_{ki} \cdot dm_{ki} + \sum_i p_i \cdot dx_i$.

Dado que, por la propiedad de extinsividad de la masa como cantidad de materia, se cumple $m_i = \sum_{ki} m_{ki}$, puede considerarse entonces la siguiente igualdad diferencial para ϵ'' : $d\epsilon'' = \sum_i \alpha p_i (\sum_{ki} m_{ki}, c_i, p_i, V_i) + \sum_i \sum_k l_{ki} \cdot dm_{ki} + \sum_i p_i \cdot dx_i$. De aquí se puede pasar a esta otra igualdad diferencial para $d\epsilon''$:

$$d\epsilon'' = f(\{m_{ki}\}, \{V_i\}, \{p_i\})$$

Para llegar finalmente a la energía ϵ de Carathéodory se han de realizar todavía más paso en base a una serie de consideraciones.

Dadas las concepciones metateóricas de Carathéodory, la temperatura empírica t es un parámetro del que se puede prescindir. De hecho, desecha la temperatura empírica t incluso como concepto empírico extrateórico, pues consideraba que lo ideal es describir los estados termodinámicos con parámetros puramente mecánicos. Esto obedece a una actitud teórica puramente operacionalista en la que estima que los parámetros mecánicos son los que tienen valores precisables directamente con operaciones de laboratorio. Ahora bien, la eliminación del parámetro de temperatura empírica t no implica que *a posteriori* no pueda reintroducirse²⁹⁰ en el contexto carathéodoriano a título de concepto derivada (y, por tanto, de magnitud derivada), aunque sin un contenido empírico propio (ni siquiera extrateóricamente). Dicha exclusión conceptual de la temperatura empírica implica a su vez la retirada del concepto de calor $Q_{Carathéodory}$, que para Carathéodory también es un concepto prescindible precisamente porque lo es la temperatura empírica t , y que desde el punto de vista operacionalista no vale la pena mantener como concepto primitivo en vista de que, según él, puede fundamentarse la Termodinámica en conceptos puramente mecánicos, más satisfactorios en principio desde el punto de vista operacionalista. Así, para Carathéodory, ni como concepto extrateórico cabe considerar Q como concepto empírico, porque para Carathéodory lo ideal científicamente es que todo concepto fundamental esté lo más cerca posible del ámbito de lo puramente operacional²⁹¹.

En lo que respecta a $W_{químico}$ Carathéodory, si que se mantiene como concepto extrateórico con contenido empírico porque, desde un punto de vista macroscópico, los procesos químicos no pueden reducirse a procesos puramente mecánicos. Así, la magnitud $W_{químico}$ Carathéodory no es prescindible en la construcción carathéodoriana de la termodinámica de Carathéodory.

A pesar de que tanto $W_{químico}$ Carathéodory como $Q_{Carathéodory}$ queden fuera de la termodinámica de Carathéodory, ambas magnitudes pueden reintroducirse pero a título de magnitudes derivadas de manera afín a cómo Born introdujo la magnitud Q , lo cual implica que su reintroducción en la termodinámica de Carathéodory no conlleva a la misma nueva carga empírica.

Se ha de recalcar también que al retirar las susodichas concepciones también se retiran los postulados en los que están implicados dichos conceptos, por lo que los postulados correspondientes de imposibilidad de móvil perpetuo de 1ª especie quedan también fuera.

²⁹⁰ De hecho, el propio Carathéodory introdujo la magnitud temperatura como magnitud derivada.

²⁹¹ A pesar del prurito de Carathéodory por fundamentar su termodinámica satisfaciendo criterios operacionales, destacó Truesdell que no lo consiguió de hecho. Por ejemplo, Truesdell destaca que de hecho no es posible corroborar experimentalmente el famoso 2º axioma de la termodinámica de Carathéodory (frecuentemente denominado *axioma de Carathéodory*).

Una vez retirados t , $Q_{\text{Carathéodory}}$ y $W_{\text{químico Carathéodory}}$, eliminando además como extrateóricos t y $Q_{\text{Carathéodory}}$, se llega a la energía ϵ de Carathéodory.

Dado que tanto Q como $W_{\text{químico}}$ y W son funciones aditivas respecto a las masas que componen el sistema, se cumple $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_1 + \Delta\epsilon_2 + \Delta\epsilon_3 + \dots + \Delta\epsilon_\alpha$, siendo α el número de fases presentes en el sistema. Si se asigna valor nulo a un estado de referencia e_r , de la igualdad $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_1 + \Delta\epsilon_2 + \Delta\epsilon_3 + \dots + \Delta\epsilon_\alpha$ y de que ϵ es función de estado se deduce $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_\alpha$.

Además, dado que en un proceso adiabático-Clausius se cumple la igualdad $Q = 0$, en un proceso adiabático-Clausius se cumple $\Delta\epsilon = W + W_{\text{químico}}$. Ahora bien, dado que todo proceso adiabático-Carathéodory es adiabático-Clausius (ver sección 1.4.4.1. de la parte 3) y que en un proceso adiabático-Carathéodory $W_{\text{químico}} = 0$ (ver capítulo 12), en un proceso adiabático-Carathéodory se cumple $\Delta\epsilon = W$, siendo ϵ una función que se asigna a sistemas termodinámicos constituidos por subsistemas con volumen finito y un determinado valor temperatura empírica (aunque la propia función ϵ tiene como dominio el conjunto de estados (m_{ki}, v_i, p_i)).

Dado que para procesos adiabático-Carathéodory se cumple $\Delta\epsilon = W$ (habiendo tomado como premisa la termodinámica de Clausius), entonces para procesos adiabático-Carathéodory se cumple $\epsilon(e_f) - \epsilon(e_i) = W$ (partiendo de la termodinámica de Clausius).

Carathéodory empleaba para los valores de trabajo un convenio de signos contrario al actual (y al utilizado en este ensayo). Así, si A es la cantidad de trabajo según Carathéodory, $W = -A$. Substituyendo en la igualdad $\epsilon(e_f) - \epsilon(e_i) = W$ se obtiene entonces $\epsilon(e_f) - \epsilon(e_i) = -A$, es decir, $\epsilon(e_f) - \epsilon(e_i) + A = 0$, para procesos adiabático-Carathéodory.

Con la anterior conclusión se acaba conseguir el conjunto de enunciados que forman precisamente el enunciado del axioma 1 de Carathéodory. Dado esto, y dado que aparentemente no hay motivo para pensar que la función ϵ introducida no es precisamente la que está incluida en el axioma 1 de Carathéodory (habiendo tomado como premisa la termodinámica de Clausius), no hay motivo para negar que efectivamente se ha construido un camino para pasar de Clausius al axioma 1 de Carathéodory.

Es de señalar que se ha concluido, tomando como premisa la propia termodinámica de Clausius, que es diferenciable la función ϵ . En lo que respecta a Carathéodory sobre esto se ha de decir que la diferenciabilidad de ϵ está implícita en el enunciado del axioma 1 de Carathéodory, ya que en dicho enunciado figura la igualdad $\epsilon(e_f) - \epsilon(e_i) + A = 0$ para procesos adiabático-Carathéodory (siendo A el trabajo), y resulta que Carathéodory afirma en el artículo mencionado que A corresponde al trabajo newtoniano, el cual, como es consabido, corresponde a una función diferencial.

Ahora bien, si nos atenemos a los desarrollos que Carathéodory expone para construir su temperatura absoluta y su entropía, se ha de pensar no obstante que, implícitamente, Carathéodory suponía infinitamente diferenciales tanto ϵ como A , puesto que llega a su temperatura absoluta y su entropía considerando su conjunto de dos axiomas (que implementa ϵ y A) y un teorema matemático que requiere suponer formas infinitamente diferenciales. Resulta que en la termodinámica de Clausius no está planteado que la energía termodinámica o el trabajo W sean funciones infinitamente diferenciales. Por tanto, que ϵ y A lo sean no puede deducirse de Clausius si no es como caso especial. De hecho, en el contexto de Clausius hay casos en que la función W no es infinitamente diferenciable, y comentario similar para la función Q .

1.4.3. ¿Cómo pasar de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana al axioma 2 de Carathéodory?

En la sección 8.5 de la 1ª parte ya se demostró de hecho, habiendo partido de las aseveraciones básicas de la 1ª fase de la 2ª etapa de la termodinámica clausiana, la siguiente aseveración:

Aseveración I

Para todo proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ adiabático-Clausius (es decir, tal que $Q = 0$), comprendido entre dos estados que puedan formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} , se cumple $S(e_f) - S(e_i) > 0$.

Dada la aseveración I, si es posible pasar adiabáticamente e irreversiblemente (en el sentido de Clausius) de un estado e_i a otro e_f (con lo que se cumpliría $\Delta S > 0$ por la aseveración I), entonces se ha de cumplir necesariamente, dado que la función S es de estado (ver sección 9.2), que $\Delta S < 0$ en todo proceso que empiece en e_f y acabe en e_i . Ahora bien, si se considera que para todo proceso adiabático-Clausius comprendido entre dos estados que puedan formar parte de un proceso \mathbb{P}_{RC} se ha de cumplir $\Delta S \geq 0$ (ver sección 10.5), no es posible que $\Delta S < 0$ al pasar de e_f a e_i en proceso adiabático-Clausius.

Por tanto,

Aseveración II

Si un estado e puede formar parte como estado e_f final de un proceso $\neg \mathbb{P}_{RC}$ adiabático-Clausius, desde el mismo habrá estados inaccesibles en proceso adiabático-Clausius.

Pero para acabar de completar el camino lógico que lleva al axioma II de Carathéodory desde la termodinámica clausiana es necesario demostrar, además, que todo estado termodinámico de Carathéodory puede formar parte de un proceso adiabático-Clausius.

Pertenece a la termodinámica clausiana la afirmación de que por mera deformación que conlleve fricciones internas (lo cual es un proceso adiabático-Clausius) es siempre posible aumentar la temperatura empírica de un sistema termodinámico. Sea un estado termodinámico cualquiera e de Carathéodory, la parte mecánica del estado e (e_M) puede ser alcanzada siempre de alguna manera (dadas las leyes de la mecánica clásica subyacente en la termodinámica clausiana) desde cualquier otro estado mecánico (e'_M) asociable al sistema termodinámico dado. Por otra parte, la parte no mecánica del estado e (la temperatura empírica asociada a e) puede ser alcanzada siempre desde un estado e' de temperatura empírica inferior a la de e mediante un proceso que conlleve fricciones internas suficientemente controladas (sabiendo que cuanto mayor es el trabajo de fricción mayor es la temperatura empírica del sistema termodinámico).

Así, resulta, considerando la termodinámica de Clausius, que todo estado termodinámico de Carathéodory puede formar parte de un proceso adiabático-Clausius. Por otra parte, en lo relativo a la termodinámica de Clausius, dado que es físicamente posible que toda temperatura empírica superior a la mínima posible, y dado que a toda cantidad de trabajo mecánico le corresponde un proceso termodinámico fácticamente posible, se deduce, considerando también la aseveración II y que todo estado termodinámico de Carathéodory puede formar parte de un proceso adiabático-Clausius, que se cumple el siguiente enunciado, que a fin de cuentas es lógicamente equivalente al axioma 2 de Carathéodory:

Para todos estado e termodinámico existen estados adiabáticamente inaccesibles en cualquier entorno arbitrariamente pequeño del estado e .

1.4.4. ¿Cómo pasar de la termodinámica extendida de Clausius a la termodinámica extendida de Carathéodory?

En 1^{er} lugar, se introducen nuevas magnitudes empleando *definiens* que incluyan enunciados contrafácticos.

En 2^o lugar, se introducen los postulados existenciales empíricamente constatados necesarios como condición necesaria para poderse extender los postulados adicionales necesarios para pasar de Clausius a Carathéodory.

En 3^{er} lugar, con las nuevas magnitudes introducidas en el 1^{er} paso se establecen nuevos enunciados a partir de los postulados adicionales necesarios para pasar de la

termodinámica de Clausius a la termodinámica de Carathéodory, aplicando la lógica extendida y las ideas subyacentes de Cantor en su construcción de los números reales.

En 4° lugar, los conceptos derivados de la termodinámica de Clausius se restringen (en aras de llegar a la extensión de Carathéodory), aunque no así los introducidos al margen de la termodinámica de Clausius.

En 5° lugar, de los postulados obtenidos después de los pasos 1, 2 y 3 (incluyendo los mencionados postulados existenciales) se establecen tanto los postulados de la extensión de Carathéodory como los existenciales.

2

EN RELACIÓN A LAS EXTENSIONES DEL PROBLEMA PRINCIPAL MÁS ALLÁ DE LA PERSPECTIVA MACROSCÓPICA CLÁSICA

En términos generales, para abordar las extensiones del problema principal más allá del ámbito en el que las ideas subyacentes de las termodinámicas a comparar puede que no sean aplicables, se ha determinado que es imprescindible complementar la metateoría actual con ideas no estándar. Al respecto resulta que se han considerado ideas no estándar metateóricas cuya aplicación presumiblemente permite superar, al menos parcialmente, lo concerniente a la extensión del problema principal dado.

2.1. De la comparación macroscópica en el conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales

2.1.1. En perspectiva macroscópica relativista

2.1.1.1. Consideraciones previas

En la sección 3.2.1.2. de la 2ª parte se expuso el planteamiento general contemplado en este proyecto de tesis para abordar el problema de la comparación relativista en el conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales. El punto 1 a abordar, según lo expuesto en la sección 2.2.1.2. de la 2ª parte, es establecer aquello que en las concepciones originarias termodinámicas no está afectado de alguna manera por supuestos típicamente newtonianos.

2.1.1.1.1. Sobre ideas no lícitas desde el punto de vista relativista en las concepciones originarias termodinámicas.

Las ideas no aceptables desde un punto de vista relativista en no pocos casos están sutil e implícitamente presentes en las concepciones termodinámicas desde el principio de su fundación. Así, es imprescindible preocuparse por aproximarse a lo más hondo tanto de la mecánica clásica como de la mecánica relativista. Esto ha dado lugar a una preocupación relativamente importante por indagar en las cuestiones fundamentales (que llevan a consideraciones epistemológicas) específicas de ambas mecánicas y de la mecánica en general.

El marco fundamental de la Teoría de la Relatividad puede delimitarse con los siguientes puntos:

- 0) Einstein mantiene el programa general de la ciencia física como método de adquirir conocimiento acerca del mundo.
- 1) Einstein considera que los principios metafísicos generales asociados al método científico (en el contexto de la Física) son fundamentalmente los mismos que los aplicarlos en el ámbito de la mecánica clásica no relativista, y complementa dichos principios con ideas de Mach junto con otras derivadas del energetismo de Ostwald²⁹².
- 2) Einstein considera que de cada fórmula de la mecánica relativista ha de poderse deducir fórmulas de la mecánica clásica.
- 3) Einstein intentó desarrollar una reconstrucción del programa que desarrolló Newton, aunque dejando de lado aquellos aspectos del desarrollo de Newton afectados por ilícitas ideas de espacio absoluto y tiempo absoluto.
- 4) Einstein desarrolló una idea alternativa a las ideas newtonianas de espacio absoluto y tiempo absoluto: el espaciotiempo cuadrimensional. El espaciotiempo de Einstein es, en un sentido abstracto, un espacio absoluto

²⁹²Al respecto de la influencia de Ostwald en la teoría de la relatividad ver Sánchez Ferrer, Juan Manuel (2005). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

alternativo al de Newton, en el que el tiempo queda acaparado como un aspecto más a considerar.

- 5) El espacio absoluto de Einstein se construyó inspirándose en ideas poinscarenianas de lo que es el espacio y las objeciones de Mach al espacio absoluto de Newton, considerando tododo ello en la perspectiva de un principio de intersubjetividad.

■ Einstein y colaboradores se despojaron de ciertas ideas newtonianas en lo que respecta a la mecánica, pero también establecieron un paso más al poner en su lugar otras que resultaron adecuadas para realizar predicciones ampliamente confirmadas en el contexto de la Física fundamental; y con estas nuevas ideas reexaminó el Universo para, finalmente, consolidar la Teoría General de la Relatividad (habiendo previamente postulado la Teoría Restringida de la Relatividad).

A tenor de las ideas subyacentes en la propia mecánica relativista, para el análisis comparativo macroscópico-relativista en el conjunto de las termodinámicas históricamente fundamentales, es fundamental dejar al margen la idea ilícita de que el espacio y el tiempo son entidades absolutas substanciales e independientes entre sí. Ahora bien, esta idea ilícita está subyacente en muchas concepciones termodinámicas. Así, en lo que respecta a las concepciones termodinámicas, se ha de separar claramente lo que no depende de dicha idea ilícita de lo que sí depende de ella, con tal de despojarse completamente de lo que sí depende de ella. Implícitamente esto nos induce a reconstruir las magnitudes termodinámicas relativistas en el contexto del espacio-tiempo y no en el contexto del par (espacio, tiempo), dado que Einstein introdujo la concepción de espacio-tiempo como substitutoria del par (espacio, tiempo).

Por otra parte, se ha de considerar que las ideas newtonianas de las que se despojó Einstein afectan fundamentalmente a la cinemática y a la mecánica. Éstas son principalmente las siguientes: el Principio de Relatividad de Galileo, las leyes de Newton (y los conceptos asociados inherentemente a ellas), la idea de que no hay un máximo para la velocidad de la luz, la idea de que la gravedad corresponde a una fuerza. Dado que las aportaciones fundamentales de Einstein corresponden a la mecánica (aunque incorporando el electromagnetismo), se ha de pensar que en relación a despojarse de ideas no relativistas en termodinámica principalmente se ha de centrar la atención en los conceptos de trabajo (W) y de presión (p), puesto que estos dos son fundamentales de la Termodinámica inherentemente asociada a la Mecánica pura.

Sobre la magnitud de trabajo se ha efectuado un análisis conceptual pormenorizado (con demostraciones y argumentaciones asociadas a las conclusiones principales) con el fin de averiguar qué es lo que de entrada se ha introducido impropriamente en torno a él en calidad de concepciones estrictamente newtonianas. Este análisis constituye el contenido de la siguiente sección.

2.1.1.1.2. Análisis de la extensión al contexto relativista de la magnitud trabajo:

A continuación se presenta un análisis de la magnitud de trabajo para eliminar elementos newtonianos espureos inadvertidos como tales, con tal de establecer conclusiones esenciales para la construcción de una termodinámica relativista.

El 1^{er} problema que se plantea al respecto es qué se ha de entender por trabajo en una termodinámica relativista. Para contestar esta pregunta se ha de indagar primero en lo que se entiende por trabajo en las termodinámicas tradicionales quedándose sólo con lo aplicable al contexto relativista. Ahora bien, podemos tener varias ideas de lo que es trabajo en física diferentes que cumplan tanto la condición de que son aplicables al contexto relativista como que subyacen en el concepto tradicional de trabajo en física. Así, resulta que pueden construirse varias termodinámicas relativistas diferentes aplicando

ideas lícitas en el contexto relativista, lo cual a su vez implica que puedan construirse varios conceptos de calor lícitos en el contexto relativista.

Está muy extendida la idea de que el propio concepto métrico de trabajo consiste básicamente en el producto fuerza×distancia; por tanto, resulta que la magnitud de trabajo se toma por lo común como magnitud derivada. Ahora bien, dado lo discutido en la sección *Metrización derivada por ley natural* cabe preguntarse si lo que comúnmente se toma como definición de trabajo no es, en realidad, resultado de emplear una ley natural puramente newtoniana, y por tanto ilícita en lo concerniente a una termodinámica relativista. La respuesta a esta pregunta es que sí, que la tradicional fórmula de trabajo es un ejemplo de *definiens* propio de una magnitud derivada establecida por ley natural de carácter newtoniano. Esto es un punto que ha de ser analizado con extrema atención si se pretende construir conceptos de trabajo libres de ideas newtonianas implícitas.

Dadas estas consideraciones, cabe preguntarse cómo saber cuáles son las concepciones generales de trabajo físico. Para contestar esta pregunta se ha considerado primeramente que históricamente el concepto físico de trabajo tuvo su origen en el contexto de la construcción de edificios voluminosos (presumiblemente el protoconcepto de trabajo físico empezó con la construcción de las primeras pirámides egipcias). Si nos limitamos a este contexto, realmente podemos extraer de él un concepto físico de trabajo libre de ideas newtonianas²⁹³ tal que se puede deducir de él la fórmula clásica de trabajo, o sea, trabajo = fuerza x distancia, una vez aplicado dicho conceptos en el contexto de las leyes newtonianas de la mecánica y la cinemática. Esta opción sería lícita para contruir una termodinámica relativista; ahora bien, esta opción no es la única lícita posible para los contextos relativistas. En efecto, más acorde con las ideas subyacentes en la termodinámica de Clausius, podemos no obstante optar por la idea de que los procesos de trabajo son los puramente reversible-Clausius en el contexto restringido a las máquinas térmicos, o yendo más allá, por la idea de que los procesos de trabajo son los procesos puramente reversible-Clausius en cualquier contexto macroscópico (en un contexto microscópico no tiene sentido plantearse si un proceso es reversible-Clausius o no). El caso es que de cada una de estas ideas contruiremos una termodinámica relativista u otra. Seguidamente se exponen estudios realizados relativos a diferentes ideas de trabajo aplicables en el contexto relativista.

2.1.1.1.2.1. *Contrucción de la magnitud trabajo relativista con la idea de trabajo como acción ‘productora’ de desplazamientos puramente espaciales*

Desde el punto de vista histórico-científico, el origen de la magnitud física de trabajo está en la consideración de las transformaciones en ingenio mecánicos de tipos de movimientos y desplazamientos, lo cual dio pie a que se gestara una concepción de relación de equivalencia entre los procesos mecánicos. Con el tiempo se convirtió en una magnitud fundamental tanto de la propia Mecánica como de la Termodinámica. Sin embargo, tradicionalmente, el trabajo (como concepto físico) siempre ha sido considerado como acción ‘productora’ de desplazamiento.

2.1.1.1.2.1.1. *Contrucción newtoniana de la magnitud trabajo con la idea de trabajo como acción ‘productora’ de desplazamientos puramente espaciales (demostración constructivista de trabajo = fuerza x distancia):*

Lo que sigue está ajustado al contexto newtoniano, partiendo de la concepción general ya introducida relativa al trabajo como proceso que sólo conlleva puro desplazamiento (ver sección 1.2.3. de la 1ª parte). Una de las concepciones ya introducidas es la de proceso cinético P. Aquí se considera que un proceso cinético es una sucesión de valores de variables cinéticas, siendo las variables cinéticas las necesarias para poder predecir lo

²⁹³Ver la sección 1.2.3. de la 1ª parte, y ver lo que sigue si considera dicho concepto de trabajo en el contexto relativista.

que físicamente le va a ocurrir a un cuerpo cualquiera C . En principio, un mismo proceso cinético P puede reproducirse de varias maneras en diferentes entornos de C . En general, una vez conocidos los valores de las variables cinéticas, por definición ha de ser posible predecir la evolución de C conocido como interacciona con el entorno.

Se considera que todos los procesos cinéticos son reversible-Clausius, puesto que son reversible-Clausius tanto los procesos cinéticos de la mecánica newtoniana como los de la mecánica relativista (en general todos los procesos propios del contexto de la Mecánica son reversible-Clausius).

Lo que sigue se basa en lo que pasa al subir un cuerpo cualquiera por una rampa D (ver sección 1.2.3. de la 1ª parte) después de haber seguido un procesos cinético P . El caso concreto de la rampa D es concluyente porque si dos procesos cinéticos son equivalentes respecto a D (ver la relación de equivalencia entre procesos cinéticos en la sección 1.2.3. de la 1ª parte) lo son respecto a cualquier D' diferente tal que el proceso de elevación sea reversible-Clausius (ver sección 1.2.3. de la 1ª parte).

Véase 1º que se incumpliría el Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie si dos procesos P_1 y P_2 fuesen equivalentes respecto a un dispositivo D (y produciendo ambos el mismo efecto sobre D) pero no lo fueran respecto a otro D' (o sea $D' \neq D$) a pesar de producirle un mismo efecto a D' tanto P_1 como P_2 . La demostración siguiente es por *reductio absurdum* y su contexto es el newtoniano.

Demostración de la imposibilidad de que dos procesos cinéticos P_1 , P_2 sean equivalentes para un D pero no para otro D' diferente de D :

■ Preliminares

Sean dos procesos cinéticos P_1 y P_2 en el contexto newtoniano; sean dos dispositivos de elevación D y D' . Supóngase que P_1 y P_2 son equivalentes para el dispositivo D pero no para el dispositivo D' . Dadas las suposiciones establecidas, si P_1 y P_2 no son equivalentes en relación a D' , puede darse una serie de casos. Uno de éstos es que con P_1 se llega a más altura por D' (que por D) a la vez que con P_2 se llega a la misma altura tanto con D como con D' (recordar que dos procesos P_1 y P_2 son equivalentes respecto a un D_x si $m_1 \cdot h_1 = m_2 \cdot h_2$, y recordar también que en el contexto newtoniano las masas de los cuerpos no varían por la acción de las fuerzas). Dada la simetría que presentan todos estos casos posibles, basta demostrar para uno que no puede darse para demostrar que no puede darse ninguno de los mismos, y con ello que no puede ocurrir que P_1 y P_2 sean equivalentes para un D pero no para otro D' diferente.

■ Considérese el susodicho caso. Entonces se podría constituir el siguiente ciclo:

0. El cuerpo C está a altura 0.
1. El cuerpo C sometido al proceso P_1 seguidamente se eleva por mediación de D' hasta una altura h' .
2. El cuerpo C seguidamente cae en caída libre desde la altura h' hasta chocar con un cuerpo C_r en reposo que está a una altura h (precisamente la misma altura a la que C es elevado desde el suelo por P_1 mediante D), y el choque es tal que el cuerpo C_r recibe toda la energía cinética de C y C queda con velocidad instantánea nula.
3. El cuerpo C_r baja por un dispositivo específico tal que baja sin ceder energía cinética a ningún otro cuerpo de su entorno.
4. El cuerpo C baja por D en un proceso que es el inverso del que subsigue a P_1 cuando C se eleva por D . Dado que los procesos cinéticos son reversible-Clausius, C llega al suelo con la misma velocidad que tiene cuando finaliza P_1 .
5. C entra en una guía circular que lo condiciona a seguir un MCU.
6. C_r rebota en una pared rígida para luego chocar con C de manera que le transmite a la misma energía que C le había transmitido anteriormente (en la fase 2).

7. Después de chocar con C, C_r incide sobre un muelle perfectamente elástico y éste lo direcciona hacia el lugar que ocupaba a altura h antes de recibir impacto de C, subiendo por una rampa que no le haga perder energía cinética.

8. El resultado final de los pasos anteriores es que todo físicamente queda igual que al principio excepto C, que se queda con mayor velocidad que la que tenía y con posibilidad de repetir el mismo ciclo por el que ha incrementado su velocidad.

■ Así, la reproducción del ciclo anterior conlleva un cambio en el estado físico de un cuerpo sin que en el Universo pueda identificarse ninguna causa eficiente, lo cual es propio de un móvil perpetuo de 1ª especie. Pero en Física no son posibles los móviles perpetuos de 1ª especie, por lo que queda demostrado que si dos procesos P_1 y P_2 son equivalentes respecto a un dispositivo D no lo son respecto a uno D' .

Deducción de la fórmula de la magnitud de trabajo en el contexto newtoniano

Después de incorporarse a un dispositivo D de elevación (ver sección 1.2.3.1. de la 1ª parte) un móvil efectuará movimiento retardado con valor absoluto de aceleración a constante e igual para cualquier móvil, porque la gravedad no depende de la masa en el contexto newtoniano. Es decir, el móvil, una vez incorporado a D , realiza un MRUA retardado. Para este MRUA, si a es el valor absoluto de la aceleración, se cumple la igualdad $v_{inicial}^2 = 2 \cdot a \cdot d$ (caso de MRUA con velocidad final nula), con d la distancia recorrida (d ha de ser proporcional a h en el contexto newtoniano), $v_{inicial}$ velocidad del móvil al incorporarse a D (que será la final del P que justamente antecede la incorporación

del móvil a D), Así, se puede llegar a concluir que $d = \frac{v_{inicial}^2}{2 \cdot a}$. De esto, advirtiendo que si hay equivalencia entre P_1 y P_2 , ha de cumplirse, en lo que respecta al movimiento en la rampa, $d_1 \cdot m_1 = d_2 \cdot m_2$, se concluye entonces que si P_1 y P_2 son equivalentes,

$$\frac{v_{final}^2(P_1)}{2 \cdot a} \cdot m^{final}(P_1) = \frac{v_{final}^2(P_2)}{2 \cdot a} \cdot m^{final}(P_2), \text{ o sea,}$$

$$v_{final}^2(P_1) \cdot m^{final}(P_1) = v_{final}^2(P_2) \cdot m^{final}(P_2),$$

donde $v_{final}(P_1)$ es la velocidad del cuerpo al finalizar P_1 (o sea, al principio del contacto con D), $m^{final}(P_1)$ masa final del cuerpo al finalizar P_1 (justo al principio del contacto con D), y comentario similar para con $v_{final}(P_2)$ y $m^{final}(P_2)$.

Por otra parte, todo proceso P puede descomponerse en diversos MRUA, de aquí que en principio, para los procesos P , baste con analizar lo pertinente a los MRUA. Puede deducirse (sabiendo que, en un MRUA con nula velocidad inicial, $\frac{v_{final}^2}{2 \cdot \text{aceleración}}$ es igual a la distancia) que dos procesos P que sean MRUA serán equivalentes si

$$2 \cdot a'_1 \cdot d'_1 \cdot m_1^{final} = 2 \cdot a'_2 \cdot d'_2 \cdot m_2^{final},$$

donde a'_1 (con tilde para no confundirse con la aceleración a del móvil estando incorporado al dispositivo D) es la aceleración del MRUA asociado a P_1 , d'_1 es el desplazamiento asociado al proceso P_1 , m_1^{final} masa final del bloque tras el proceso P_1 , a'_2 aceleración del MRUA asociado a P_2 , d'_2 desplazamiento asociado al proceso P_2 y m_2^{final} masa final del bloque al finalizar P_2 . Dado que, para una partícula newtoniana i cualquiera, siempre $m_i^{final} = m_i^{inicial} = m_i$ y $F_R = m_i \cdot \overset{\cdot}{a}_i$, de la igualdad anterior se puede pasar a $F_1 \cdot d'_1 = F_2 \cdot d'_2$ (los subíndices se refieren respectivamente a P_1 y P_2), es decir, dos

procesos P consistentes en MRUA equivalen si se cumple la anterior igualdad. Dado esto, con dos procesos P hay igual trabajo si $F_1 \cdot d_1 = F_2 \cdot d_2$, es decir, se llega a la clásica fórmula

$$W_F = F \cdot d,$$

con F fuerza actuante, d desplazamiento en el proceso dado, y W_F trabajo desarrollado por la fuerza F.

2.1.1.1.2.1.2. Fórmulas para la magnitud relativista de trabajo en la perspectiva de trabajo como acción ‘productora’ de desplazamientos puramente espaciales:

Dada la metodología estándar relativista, en el límite para velocidades newtonianas las fórmulas relativistas de trabajo derivan en la fórmula newtoniana de trabajo. Los dos intentos más seguidos, para una fórmula relativista de trabajo, han sido:

Validez de las siguientes fórmulas a) y b):

a) los que conllevan la fórmula $W_{rel.F^*} = \overset{\cdot}{F}^* \cdot \overset{\cdot}{d}$, donde

$$\overset{\cdot}{F}^* = \frac{d\overset{\cdot}{p}}{dt}, \text{ con } \overset{\cdot}{p} = m \cdot (1 - v^2/c^2)^{-1/2} \cdot (dx/dt, dy/dt, dz/dt), \overset{\cdot}{d}: \text{ desplazamiento restringido}$$

a lo espacial en el espaciotiempo, y $W_{rel.F^*}$ es el trabajo relativista desarrollado por la fuerza F^* , según estudios sucesivamente establecidos por Einstein, Planck, Tolman, Lansberg, Kittel, Knight, entre otros (Chuang Liu 1992, Tolman 1966, Graells y Martín 1999, Kittel, Knight et al. 1999).

b) los que conllevan la fórmula $W_{rel.F_{pura}} = \overset{\cdot}{F}_{pura} \cdot \overset{\cdot}{d}$, donde $\overset{\cdot}{F}_{pura}$ es la “componente” de $\overset{\cdot}{F}^*$ que sólo produce traslación pero no incremento de masa propia, y $W_{rel.F_{pura}}$ es el trabajo relativista desarrollado por la fuerza $\overset{\cdot}{F}_{pura}$, según consideraciones iniciadas por H. Ott y H. Arzelies, y posteriormente desarrolladas por Möller (Möller 1972, Graells y Martín 1999).

En lo que respecta a a), se obtiene una fórmula de la de trabajo newtoniano sustituyendo la fuerza newtoniana por la denominada trifuerza generalizada $\overset{\cdot}{F}^*$, como resultado de pensar que el producto de fuerza por distancia es la propia definición de trabajo. La fórmula b) surgió de modificar la fórmula a), dado que ciertos investigadores advirtieron el siguiente problema en lo referente a la fórmula a):

La trifuerza generalizada $\overset{\cdot}{F}^*$ es una fuerza relativista que en un cuerpo puede causar sólo variación de masa, en casos especiales. Esta característica de la trifuerza generalizada no se presenta con las fuerzas newtonianas, las cuales, como es sabido, sólo pueden causar aceleración del centro de masas, pero no variación de masa; ahora bien, esta característica plenamente no newtoniana de la trifuerza generalizada conlleva una particularidad no presente en el tema del trabajo físico en el contexto newtoniano.

Sea el caso de un cuerpo que está efectuando un desplazamiento $\overset{\cdot}{d}$. Supóngase que durante dicho desplazamiento actúa una trifuerza generalizada $\overset{\cdot}{F}^*$ cuyo único efecto es variar la masa del cuerpo considerado. En este caso el cuerpo simplemente acaba realizando un desplazamiento $\overset{\cdot}{d}$ sin que la posterior elevación por una rampa de prueba sea diferente al caso en que no hubiese actuado la trifuerza generalizada dada $\overset{\cdot}{F}^*$.

No obstante, puede alegarse en favor de la fórmula a) lo siguiente:

Debido a la trifuerza generalizada $\overset{\cdot}{F}^*$ dada, por la rampa de prueba habría una elevación de cantidad de masa que no podría existir sin la presencia de dicha trifuerza generalizada, y por tanto, dada la idea general sí válida en cualquier contexto, de que el trabajo es producto de masa con desplazamiento que habría por la rampa de prueba, se

concluye que una trifuerza generalizada \dot{F}^* produce trabajo incluso cuando sólo produce variación de masa. Ahora bien, si se acepta esto con el fin de aceptar la fórmula a), se ha de aceptar entonces que cuando \dot{F}^* sólo produce variación de masa $\dot{F}^* \cdot \dot{d}$ es igual al producto de variación de masa por desplazamiento que habría en la rampa de prueba. Sin embargo, esto no es así en el contexto de las leyes mecánicas relativistas, a pesar del hecho de que en el contexto newtoniano sí pueda decirse, después de una serie de deducciones anteriormente expuestas restringidas al contexto newtoniano, que el producto de fuerza por desplazamiento es igual a producto de masa por desplazamiento.

Estos problemas conceptuales inherentes a la fórmula a) fueron advertidos en cierto sentido por el propio Einstein al final de su vida, como queda claro de una de sus cartas de 1952 a su amigo y físico Max von Laue (Chuang Liu 1992). No obstante, la fórmula b) también es, finalmente, aunque con intención de arreglo, producto de artificio matemático vinculado a la idea recurrente, que necesariamente requiere ulterior justificación, de que de alguna manera la fórmula relativista de trabajo ha de ser análoga a la fórmula clásica de trabajo.

Refutada a) se ha de pensar si es refutable b).

Dadas las consideraciones generales introducidas en el apartado 0, la fórmula b) ha de poderse obtener aplicando en el contexto relativista consideraciones que ni son específicamente newtonianas ni específicamente relativistas. Por otra parte, la fórmula b) resulta ser análoga a la newtoniana, lo cual lleva a pensar que la demostración de la fórmula b) ha de ser análoga a la de la fórmula newtoniana. Por tanto, dado que en esencia la propia fórmula newtoniana de trabajo se obtiene de aplicar 2 veces la proposición propiamente newtoniana de que bajo una fuerza constante siempre hay aceleración constante (ver sección anterior 2.1.1.1.2.1.1.), la demostración de la fórmula b) debería incluir que bajo una fuerza pura relativista constante siempre hay aceleración constante; ahora bien, de las fórmulas con la fuerza pura (Graells y Martín 1999) se vislumbra que la aceleración no depende sólo de la fuerza pura sino de la trifuerza generalizada, y es imposible que a una trifuerza generalizada constante (a la que le correspondería una fuerza pura constante) le corresponda una aceleración constante, como se vislumbra con Goldstein (Goldstein 2002). Así, incluso en el caso más simple, la rampa rectilínea inclinada, para llegar a una fórmula relativista de trabajo no puede emplearse una demostración análoga a la newtoniana de trabajo = fuerza x distancia.

Si se intenta concluir b) en la perspectiva de los que la han apoyado, se acepta que toda trifuerza generalizada es descomponible en una componente que sólo ‘produce’ traslación y en otra que sólo produce variación de masa invariante (o masa propia). Pero esto si acaso puede establecerse de manera puramente matemática, y es que cualquier función puede descomponerse como suma de dos matemáticamente establecidas a conveniencia con tal que sendos valores de las mismas sumen lo precisado. No obstante, los que optaron por la alternativa b) se encontraron con que matemáticamente es coherente con la fórmula estándar del *Primer principio de la termodinámica* (adviértase que se ha escrito “con la fórmula del *Primer principio*” y no “con el contenido físico del *Primer principio*”).

Dada la susodicha descomposición de la trifuerza generalizada, para un sistema macroscópico se establecería $dE = F_{pura} \cdot ds + G \cdot c^2 \cdot dt$ (Graells y Martín 1999), donde E es la energía del sistema, G está propiamente asociado a la componente no pura de la trifuerza generalizada y ds diferencial de desplazamiento en lo que respecta a las coordenadas espaciales; por otra parte, aplicando un argumento análogo al que expuso Einstein (Einstein 1993), en el contexto del electromagnetismo y la óptica, para introducir que la masa es una manifestación energética, resulta que en principio podría parecer que una transferencia calorífica es el propio desarrollo de la acción de una fuerza no pura

macroscópica que actúa sobre el sistema considerado. Con esto en mente el término $G \cdot c^2 \cdot dt$ es sustituible sin más por dQ (siendo dQ una fracción “infinitesimal” de transferencia de calor) en la fórmula $dE = F_{\text{pura}} \cdot ds + G \cdot c^2 \cdot dt$, quedando la siguiente igualdad si se considerara un sistema para el que está habiendo transferencia de calor dQ :

$$dE = F_{\text{pura}} \cdot ds + dQ$$

Comparando la igualdad anterior con la estándar y clásica del *Primer principio de la termodinámica* ($dE = dW + dQ$), queda como “natural” pensar que el término $F_{\text{pura}} \cdot ds$ sea la fórmula para calcular el trabajo termodinámico relativista. Sin embargo, lo que lleva a dicha conclusión tiene falacias conceptuales, obviadas inconscientemente por haberse limitado a analogías formales, que aunque sugerentes, no pueden justificar la conclusión.

Identificar $G \cdot c^2 \cdot dt$ con dQ comporta postular que las transferencias caloríficas están determinadas por fuerzas macroscópicas conocidas, mientras que en termodinámica (calor es un concepto termodinámico) de por sí las transferencias de calor no se asocian a ninguna fuerza (al contrario que al trabajo). De hecho, el término dE de la fórmula clásica del *Primer principio de la termodinámica* se refiere a diferencial de energía termodinámica, pero no mecánica. La magnitud E de la fórmula clásica de dicho principio se construye en base una relación de equivalencia entre trabajo y calor que Joule dejó manifiesta en su famoso experimento termodinámico (no propio de la mecánica) no relativista con agua agitada con paletas giratorias. Para establecer una magnitud de energía termodinámica relativista habría que considerar de entrada una relación de equivalencia a tres bandas basada en los conceptos de trabajo, calor y transformación de energía (o masa) en masa (o energía), habiendo previamente detallado suficientemente en qué consisten los conceptos de trabajo relativista y calor relativista.

En general, si se pretende obtener una fórmula general de trabajo relativista para discernir *a priori* con todo dispositivo de elevación, se tropieza con una serie de dificultades. Realmente, no es posible aplicar estrictamente el mismo planteamiento global aplicado para el contexto newtoniano. Ahora, la fórmula que pueda deducirse para un determinado dispositivo D de elevación relativamente simple no acaparará sin más, por sólo el *Principio de imposibilidad del móvil perpetuo de 1ª especie*, el caso de otro D' cualquiera. Esto es demostrable considerando, en lo que respecta al referencial propio, que la variación de masa por unidad de tiempo, por efecto de una fuerza de Minkowski, es directamente proporcional al producto escalar de la cuadrivelocidad instantánea por la fuerza de Minkowski. Dado esto, se concluye subsiguientemente que si con una fuerza K^a (correspondiente a un dispositivo D) las respectivas transferencias de energía a masa (o viceversa) conllevan al final que dos móviles empleen respectivamente la misma energía para traslación, no necesariamente haya de ocurrir igual con otra fuerza K'^a (correspondiente a otro dispositivo D').

Descartado plantear en el contexto relativista lo mismo que en el newtoniano, en lo que respecta al trabajo, se requiere otra vía. A falta de la posibilidad de añadir otras consideraciones más allá de las ecuaciones la dinámica relativista, si se pasa ahora al contexto relativista, queda examinar matemáticamente el conjunto de los posibles sistemas de ecuaciones diferenciales dinámicas para partículas (que han de surgir de aplicar la ecuación de la fuerza de Minkowski, la invariabilidad de la velocidad de la luz y el principio de conservación del vector energía-momento lineal) correspondientes a los diferentes casos asociados a dispositivos físicamente posibles para elevar material. En el caso del dispositivo D más simple, el de una rampa rectilínea, el sistema de ecuaciones diferenciales tiene solución analítica; no obstante, en otros casos de dispositivos D' cabe esperar un sistema de ecuaciones no lineal. Por tanto cabe esperar casos de sistemas de ecuaciones diferenciales sin solución analítica, por lo que es imposible llegar a una

fórmula general analítica de trabajo relativista para discernir *a priori* con todo dispositivo de elevación (que no implica que no pueda establecerse una magnitud trabajo relativista).

2.1.1.1.2.2. *En torno a la construcción de la magnitud trabajo relativista con la idea de trabajo como proceso de por sí reversible-Clausius*

En la concepción de trabajo como acción que sólo conlleva desplazamiento puramente espacial, los procesos relativistas de trabajo son reversible-Clausius de por sí, pero resulta que con ellos no puede desarrollarse una construcción relativista homóloga a la de la entropía de Clausius no relativista, ya que hay procesos relativistas reversible-Clausius de por sí que a pesar de ser mecánico-relativistas no son de mero desplazamiento²⁹⁴. Con la concepción de trabajo como acción que sólo conlleva desplazamiento espacial no se vislumbra, en 1ª instancia, un camino tal que pueda consumarse la intención clausiana de construir magnitudes físicas a partir de las leyes de las máquinas térmicas.

Sin embargo, tiene más visos de viabilidad construir una magnitud física tomando como punto de partida la hipótesis de que lo que los observadores consideran de trabajo, en el fondo (en sentido científico-técnico), todo proceso mecánico independientemente de si constituye puro desplazamiento o no. Así, si se aplica esta idea relativa al trabajo físico en el contexto relativista, para llegar a una magnitud física de trabajo se ha de introducir una relación de equivalencia entre procesos mecánico-relativistas cualesquiera (y, por tanto, concebidos en el espacio-tiempo) que de cuenta de que los procesos mecánico-relativistas se pueden transformar unos en otros mecánicamente de manera que si un proceso A se puede transformar en uno B, el proceso B puede transformarse en A (lo cual está asegurado precisamente por ser los procesos mecánico-relativistas de por sí reversible-Clausius). Con este punto de vista no se produce el problema de dejar de lado procesos reversible-Clausius de por sí, como sí ocurre al considerar de trabajo sólo las acciones que sólo conllevan desplazamientos puramente espaciales.

Partiendo de dicha idea extrateórica sí podría construirse en principio una termodinámica relativista homóloga, en líneas generales, a la originaria clausiana (suponiendo que efectivamente existen procesos relativistas irreversible-Clausius en el contexto del espacio-tiempo).

No se puede negar que en el contexto relativista existen tipos de procesos reversible-Clausius de por sí en el contexto del espacio-tiempo (como, por ejemplo, los propios procesos mecánico-relativistas y los procesos químicos relativistas). En lo que respecta a si existen o no procesos irreversible-Clausius relativistas, se ha de decir de entrada que el tratamiento de la cuestión ha de ser similar en principio al expuesto en la sección 2.2.1.2. de la parte 2. El que puedan observarse procesos irreversible-Clausius relativistas requiere primero que existan sistemas macroscópicos relativistas, algo que no se puede negar de entrada; pero además requiere que existan procesos de autoorganización espaciotemporal relativistas, concernientes a los sistemas macroscópicos relativistas, que puedan ser base empírica para establecer metrificaciones de magnitudes termodinámicas relativistas. La posibilidad de estos procesos de autoorganización espaciotemporal relativistas tampoco se puede negar de entrada. Por tanto, cabe esperar la existencia de procesos irreversible-Clausius relativistas por el mismo motivo aducido en la sección 2.2.1.2. de la parte 2 para justificar la existencia de procesos irreversible-Clausius en el contexto no relativista, y es que, como se concluyó en dicha sección, la existencia de procesos irreversible-Clausius

²⁹⁴Chuang Liu señaló, en su artículo *Einstein and relativistic thermodynamics in 1952: a historical and critical study of a strange episode in the history of modern physics* (ver bibliografía para detalles bibliográficos), que al final de su vida Einstein pensó que el trabajo relativista debe corresponder a procesos que sólo conlleven desplazamientos; sin embargo, como se señala en la sección 2.1.1.1.2.1. de la parte 3, esta visión conlleva cierta problemática teórica a pesar de que de por sí es lícita.

(sea en el contexto que sea) es un asunto que concierne directamente a las cuestiones epistémico-científicas.

Una vez establecido que conviene considerar tipos de procesos relativistas que sean reversible-Clausius sin dejar de lado los procesos que no sólo conllevan desplazamiento puramente espaciales, cabe esperar establecer una relación de equivalencia entre los tipos de procesos reversible-Clausius por sí que se obtendrían (de manera análoga a cómo se establecen en el contexto no relativista). Una vez establecida dicha relación de equivalencia podría establecerse, de manera afín a cómo se establece la magnitud de trabajo en el contexto no relativista, una magnitud W^* asociada a las clases de equivalencia de procesos relativistas reversible-Clausius por sí.

De manera similar, podría en principio construirse una magnitud Q^* de procesos irreversible-Clausius por sí considerando una relación de equivalencia entre procesos irreversible-Clausius por sí en el contexto del espacio-tiempo. Para determinar dicha relación de equivalencia podría acudir a considerar efectos mecánicos que no pueden predecirse con la mecánica relativista, de la misma manera que se acude a efectos mecánicos que no pueden predecirse con la mecánica no relativista a la hora de determinar una relación de equivalencia entre procesos irreversible-Clausius por sí.

Una vez determinados W^* y Q^* se podría construir una entropía relativista S^* de una manera homóloga a la construcción de la entropía de Clausius S del contexto no relativista partiendo de W y Q . Ahora bien, dado que para la construcción entropía S no relativista clausiana se acude a una fórmula empírica, se ha de pensar en acudir a una fórmula empírica relativista para construir S^* .

2.1.1.2. Clausius frente a Gibbs

Si se toma como punto de partida una termodinámica clausiana con la idea de trabajo relativista como proceso \mathbb{P}_{RC} de por sí sin restringirse a procesos que sólo conllevan puros desplazamientos puramente espaciales (lo que conlleva considerar desplazamientos en el Espaciotiempo), podría en principio llegarse a una termodinámica gibbsiana relativista siguiendo un camino similar al que se ha seguido para pasar de la termodinámica no relativista clausiana a la termodinámica no relativista gibbsiana.

Dado que en el contexto relativista puede aceptarse de entrada que existen procesos \mathbb{P}_{RC} en sí (los procesos mecánico-relativistas macroscópicos lo son) y los procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$ en sí, mediante una construcción afín a la ya expuesta para el contexto clausiano relativista puede construirse un concepto de entropía relativista general.

De manera afín a cómo se llegó al conceptos de estado de equilibrio-Gibbs no relativista puede llegarse en principio a un concepto relativista de equilibrio-Gibbs, añadiendo una serie de postulados a la termodinámica clausiana relativista sugerida que no tiene un concepto de trabajo limitado al contexto de los desplazamientos puramente espaciales.

2.1.1.3. Clausius frente a Carathéodory

El mencionado artículo de Sánchez (2009) publicado en *Revista Española de Física* es una base que induce a concluir lo siguiente (teniendo presente al relación existente entre la teoría especial de la relatividad y la teoría general de la relatividad):

- 1) Es inaplicable la igualdad newtoniana Trabajo = Fuerza x Distancia
- 2) Tampoco es aplicable una fórmula para el trabajo análoga a la anterior empleando algún tipo de fuerza relativista.
- 3) No es posible establecer una fórmula analítica general para calcular valores de la magnitud de trabajo.

■ Desde un punto de vista lógico estas conclusiones implican una problemática en la aplicabilidad de las ideas base de Carathéodory en el contexto de la teoría de la relatividad especial. En efecto, Carathéodory toma la diferenciabilidad de la función de trabajo como

una de las premisas clave para llegar a sus conceptos termodinámicos de temperatura absoluta y entropía; sin embargo, esta diferenciabilidad está asegurada precisamente por la fórmula newtoniana (no relativista) de la función de trabajo. Dada la sección 2.1.1.1.2.1.2. de esta parte, se desprende que dicha premisa clave para Carathéodory no puede tomarse como algo seguro en el contexto relativista (y es que no está garantizada de entrada la posibilidad de partir lícitamente de una fórmula general de trabajo). Esto es, en el contexto relativista no se puede estar seguro de entrada de que es posible determinar de manera general si es diferenciable o no la función de la magnitud de trabajo. Por tanto, queda como algo dudoso que puedan aplicarse en el contexto relativistas las ideas que aplicó Carathéodory en el contexto no relativista para sacar sus conceptos de temperatura absoluta y de entropía. O sea, en el contexto relativista la diferenciabilidad de la función de trabajo respecto a los parámetros de estado en procesos cuasiestático-Carathéodory relativistas es algo sólo esperable circunstancialmente. Esto conlleva que el método de Carathéodory para extraer la temperatura absoluta y la entropía quedaría en principio restringido a un subconjunto propio de los procesos cuasiestático-Carathéodory relativistas.

En contrapartida, no hay ningún motivo en principio para pensar que deba restringirse a un dominio más reducido (que el originario clausiano) una concepción de función entrópica relativista clausiana. Las concepciones clausianas de las que se parte para la construcción entrópica clausiana (transformaciones calor-trabajo equivalentes, reversibilidad clausiana, temperatura absoluta, cantidad de transferencia calorífica, etc.) pueden aplicarse con más seguridad en el contexto relativista.

Ahora bien, a pesar de que todavía no se esté en condiciones de especificar exhaustivamente en qué han de consistir exactamente las magnitudes termodinámicas relativistas asociadas a los procesos de calor y trabajo, con relativa seguridad puede establecerse una construcción entrópica clausiana relativista similar a la realizada en el contexto clásico.

Esto es, puede hablarse de una relación de equivalencia relativista entre procesos caloríficos y procesos mecánicos macroscópicos. De aquí que también quepa hablar de equivalencia de transformaciones relativistas calor-trabajo. Seguidamente, puede pensarse en el establecimiento de una función protoentrópica F^* homóloga a la del caso clásico. La función F^* en principio puede determinarse, similarmente a la función protoentrópica F , mediante la igualdad $F^* = Q^*/T^*$ (para procesos reversibles isotérmicos). Esta igualdad, al igual que la homóloga clásica $F = Q/T$, estaría basada en la aplicación de la 2ª relación de Kelvin de la Termoelectricidad. En principio, la 2ª relación de Kelvin de la Termoelectricidad puede considerarse en el contexto relativista en la misma forma en la que está en el contexto clásico, ya que en ella no están implicados conceptos específicamente clásicos (algo que sí ocurre con la ecuación de los gases ideales clásicos, que son los sistemas termodinámicos de referencia alternativos a los termopares ideales). Por tanto, en principio la dificultad de determinar la función F^* estaría en la determinación de Q^* y de T^* . Y resulta que en principio es posible establecer valores de Q^* y de T^* en el contexto relativista, incluso en caso de que los procedimientos para ello no sean homólogos a los del contexto clásico macroscópico.

Ciertamente la variante de la termodinámica clausiana más considerada actualmente es clave la ecuación clásica de los gases ideales; ahora bien, es asunto todavía abierto a debate cómo un observador relativista O_{relati} podría determinar macroscópicamente una

ecuación de gas ideal en la que el centro de masas del sistema gaseoso se moviera a una velocidad próxima a la de la luz respecto al observador O_{relati} ²⁹⁵.

En definitiva, en el contexto relativista las perspectivas para determinar empíricamente un concepto entrópico clausiano relativista son claramente más amplias a la vez que menos controvertidas que en el caso de Carathéodory. Esto indica que las importantes diferencias lógicas entre ambas concepciones entrópicas resultan ser empíricamente más patentes en el contexto relativista.

2.2. ► De la comparación microscópica de las termodinámicas históricamente fundamentales ◀

Dado lo que se entiende aquí por contenido físico de una teoría, no cabe plantearse cambios en los contenidos físicos de las tres termodinámicas históricamente fundamentales sólo por cambiar de macroscópico a microscópico el punto de vista, ya que los contenidos físicos de las termodinámicas se determinan de por sí en el campo de lo macroscópico, no en el de lo microscópico. Ahora bien, lo que sí puede cambiar incorporando explicaciones microscópicas de las tres termodinámicas a considerar son las relaciones lógicas entre sendos contenidos físicos de las tres, así como el campo de posibles fenómenos macroscópicos.

De lo que se trataría entonces a continuación sería tener en cuenta la sección 1.4.3. (sobre la fundamentación de la Termodinámica en base a la física fundamental), y aplicar especialmente el contenido de la secciones 1.4.3.5.

²⁹⁵Por simple analogía matemática, a la ecuación clásica de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$) le correspondería, en el contexto de la teoría especial de la relatividad, la siguiente ecuación: $P_{\text{Minkowski}} \cdot V_{\text{relativista}} = n \cdot R_{\text{relativista}} \cdot T_{\text{relativista}}$. Ahora bien, dado que $P_{\text{Minkowski}} = \frac{F_{\text{Minkowski}}}{\text{Superficie}}$ y que una fuerza de Minkowski no ha de producir necesariamente un desplazamiento, resulta que puede haber presión minkowskiana aunque no haya desplazamiento. Esto implica que en la obtención macroscópica de la ecuación relativista de un gas ideal han de estar implicados procesos que no conlleven desplazamientos. Sin embargo, esta conclusión es incompatible con el hecho de que la comprobación experimental macroscópica de la ecuación clásica de los gases ideales se realiza efectuando meros desplazamientos de una o varias partes macroscópicas del contenedor de un gas ideal dado, sin que estén interpuestos otros procesos físicamente relevantes. Por tanto, no se puede expresar mediante una ley matemáticamente análoga a la ecuación clásica de los gases ideales lo que *de facto* se inferiría macroscópica y experimentalmente con conceptos relativistas mecánicos.

4ª PARTE

CONCLUSIONES

1

SOBRE LOS CONCEPTOS DE ENERGÍA Y ENTROPÍA TERMODINÁMICAS**1. EN RELACIÓN AL CONCEPTO DE ENERGÍA EN PERSPECTIVA HISTÓRICA**

La Ciencia necesita de grandes concepciones unificadoras y la energía es el elemento principal de éstas. De hecho, la energía es el principal elemento de unión entre todas las áreas de la Física, desde la Termodinámica a la Teoría Cuántica de Campos, pasando por todas las demás disciplinas de la Física. Sin embargo, se ha de tener muy presente que si no se es extremadamente cuidadoso, cualquier palabra que pretendidamente signifique un concepto superunificador puede acabar en una palabra totalmente vacía de contenido; y este es el problema subyacente que ha azotado a la disciplina filosófica específica de las grandes concepciones globales sobre la Naturaleza: la Metafísica.

Seguramente se ha de admitir que la Metafísica ha tenido un papel importante en la historia de la ciencia, como queda patente, por ejemplo, con la teoría atómica de Leucipo y Demócrito, y con las especulaciones que dieron lugar a las teorías de los campos de fuerza; y es cierto que no faltan concepciones metafísicas que sean utilizadas hoy en día por los científicos para razonar heurísticamente, aunque no se consideren rigurosamente científicas. En cualquier caso, la Metafísica ha de estar claramente vinculada a enunciados que puedan constatarse empíricamente; y lo contrario lleva a la Metafísica a ser objeto de parangón con lo más burdo y tenebroso a la vez, como está expuesto en la sección 3.1 de la 1ª parte sobre el uso pseudocientífico de la palabra “energía”. ¿Es posible una metafísica científica, es decir, es posible una metafísica rigurosamente compatible con la ciencia? Según el filósofo de la ciencia Mario Bunge (1999) ello es algo lógicamente posible. Pero lo que ha escrito Mario Bunge se ha de complementar con un método bien definido sobre cómo conseguir una metafísica completamente protegida del sinsentido. Esto constituye un objetivo que muchos piensan que no es posible satisfacer; pero es uno de los grandes temas de interés para la filosofía y, seguramente, para una ciencia ambiciosa.

2. EN RELACIÓN A LA MAGNITUD CLAUSIANA DE ENERGÍA E

E ha sido expuesta en el capítulo 3 de la 1ª parte como magnitud fundamental relativa (ver concepto de magnitud fundamental relativa en la sección 1.4.1.3. de la 2ª parte). Ahora bien, si en la exposición de la termodinámica clausiana se introduce como concepto primitivo la relación de equivalencia entre procesos de trabajo y procesos caloríficos, entonces puede introducirse E como concepto derivado (ver lo expuesto sobre la concepción de concepto derivado en la sección 1.2.1. de la 2ª parte) de dicha relación de equivalencia, Q y W ²⁹⁶.

PQW puede inferirse de la conjunción de una *Ley de Equivalencia e Interconversión de Calor y Trabajo*²⁹⁷ cuyo dominio sea un subconjunto finito de procesos termodinámicos (sea LQW esta ley) junto con el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*. Pero de la sola consideración de PQW sin tener en cuenta el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* restringido a las máquinas térmicas no puede deducirse la *1ª Ley de la Termodinámica* (que es una ley en la que está implicada la magnitud E). Ahora bien, sí puede establecerse la *1ª Ley de la Termodinámica* considerando PQW y dicho principio de imposibilidad restringido al dominio de las

²⁹⁶A destacar que no se ha de confundir la concepción de concepto derivado con la de magnitud derivada (ver capítulo 1 de la 2ª parte). Por ejemplo, una magnitud fundamental relativa puede ser presentada como concepto derivado, pero para nada es una magnitud derivada en el sentido presentado en este ensayo.

²⁹⁷ Se habla de ley pero no de principio por hacer referencia a un subconjunto de procesos.

máquinas térmicas cíclicas. Al respecto es importante destacar también que Ricou²⁹⁸ ideó una manera de introducir la *1ª Ley de la Termodinámica* sin restringirse sólo a ciclos termodinámicos.

Por otra parte, dado lo expuesto en las secciones anteriores de este capítulo, es importante destacar que *PQW* permite introducir la relación de equivalencia subyacente en la magnitud *E* función de estado, pero de por sí de *PQW* no se puede inferir el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* ni siquiera en el contexto de las máquinas térmicas (de lo contrario, no tendría sentido haber introducido la *proposición 0.2* de la sección 3.1. de la 1ª parte), o si se prefiere, el *Principio de Conservación de la Energía* restringida a los procesos de transformación *Q-W* (*1ª Ley de la Termodinámica*).

Por último, se comenta en esta sección que de las secciones anteriores se desprende directamente que la propia construcción de la magnitud de *E* no puede realizarse considerarse sólo con *PQW*, pues también requiere de la propia consideración del *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie* restringido a las máquinas térmicas cíclicas.

3. SOBRE EL CONCEPTO CLAUSIANO ENTRÓPICO

La idea de derivar una magnitud función de estado asociada a las transformaciones clausianas con el tiempo desembocó en la introducción de la magnitud *S* de entropía, que a su vez acabó siendo la magnitud para establecer un solo enunciado de ley (la versión entrópica de la *2ª Ley de la Termodinámica*) que hasta cierto punto compila las leyes y postulados generales no implicados en la *1ª Ley de la Termodinámica* (como son la *imposibilidad del móvil perpetuo de 2ª especie*, el *Enunciado de Kelvin*, el *Enunciado de Clausius*, etc.). Esto es, una de las funciones teóricas de la magnitud *S* es la de constituir un enunciado matemático (enunciado entrópico de la *2ª Ley de la Termodinámica*) que compile todas las leyes fundamentales no implicadas en la *1ª Ley de la Termodinámica*. El enunciado entrópico de la *2ª Ley de la Termodinámica* es paralelo al enunciado energético de la *1ª Ley de la Termodinámica*, el cual compila enunciados como *PQW*, el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 1ª Especie*, y otros afines, mediante un enunciado matemático que implica la magnitud de *E*.

Es de destacar de entrada que la metrización entrópica clausiana tiene, en la línea seguida aquí, una base parcialmente empírica consistente en al menos los dos siguientes puntos:

1. La construcción entrópica de Clausius comporta considerar una ley de carácter general como puede ser el *Enunciado de Kelvin* (u otros postulados, como por ejemplo el *Principio de Imposibilidad del Móvil Perpetuo de 2ª Especie*, el cual requiere de la implicación de *E*).
2. La construcción entrópica de Clausius abarca también un conjunto de leyes empíricas (unitario o no según el caso), como puede ser la *2ª relación de Kelvin* termoeléctrica. Como alternativa posible a aplicar dicha relación está al menos el siguiente conjunto²⁹⁹ de leyes empíricas en el ámbito de los gases ideales:

²⁹⁸Ricou, M., The laws of Thermodynamics for Non-Cyclic Processes, capítulo 6 de *News Perspectives in Thermodynamics* (ver detalles bibliográficos en bibliografía).

²⁹⁹Ver capítulo 15 de *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of heat Engines* (autores: C. Truesdell y S. Bharatha). Truesdell y Baratha introdujeron una reconstrucción de la termodinámica de fluidos homogéneos considerando lo establecido por los termodinámicos hasta Clausius (teniendo en cuenta a Van der Waals), pero al margen de las concepciones generales de trabajo y calor (es decir, especificando sólo las específicas para fluidos). En dicha obra se introducen las siguientes definiciones de trabajo y calor:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} p\dot{V}dt ; Q = \int_{t_1}^{t_2} qdt, \text{ siendo } q \text{ una función primitiva integrable.}$$

1. Ecuación de los gases ideales: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$.
2. Para un gas ideal se cumple que en todo proceso isotérmico $Q = -W$ (es decir, cualquier gas que esté regido por la ecuación $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ tendrá siempre un proceso isotérmico tal que $Q = -W$).
3. Para un gas uniforme se cumple $W = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV$.

■ La opción de acudir a las leyes referentes a los gases ideales tiene la ventaja teórica de introducir el concepto entrópico de Clausius sin acudir a leyes empíricas tan específicas como la *2ª relación de Kelvin* termoelectrónica. Una versión de la opción de acudir a las leyes para gases ideales es partir del *Principio de Conservación de E* y del denominado *teorema de Carnot* (se trata de la opción estándar para introducir el concepto de S). Tal opción requiere preconcebir la operación de concatenación de máquinas térmicas; sin embargo, esta opción da lugar a una introducción de S complemente restringida de por sí a procesos reversible-Clausius.

De todas maneras cabe preguntarse lo siguiente:

¿Realmente es posible abarcar todos los resultados empíricos fundamentales de la Termodinámica independientes de la *1ª Ley de la Termodinámica* estableciendo las propiedades comúnmente asignadas a S que son independientes de las implícitas en su propia construcción conceptual?

Con los detalles de la reconstrucción del concepto clausiano de S se ha de estar, en principio, en mejor disposición para contestar la pregunta acabada de realizar. Y la contestación de dicha pregunta ha de ser vía para determinar si la termodinámica basada en el concepto clausiano de S es equivalente a las termodinámicas que se han planteado sin fundarse esencialmente en un concepto de S . Esto es, la contestación de la anterior pregunta ha de ser vía para contestar esta otra: ¿la termodinámica tomando como punto de partida al propio Carnot (el cual no planteó concepto entrópico alguno), es decir, la ciencia de las máquinas térmicas, realmente tiene diferente contenido empírico al de la termodinámica basada en el concepto clausiano de S ? Esta 2ª pregunta está en la órbita de lo que planteó Truesdell y, de hecho, el mismo Truesdell fundó una termodinámica en la que no estuviese implicado un concepto entrópico. Para tal objetivo realizó de entrada una reconstrucción de la ciencia de las máquinas térmicas, superando las lagunas del mismo Carnot.

Finalmente, se espera que con la reconstrucción establecida del concepto clausiano de S se esté en mejor disposición de explicar la principal diferencia entre la magnitud E y la magnitud S : los valores de la magnitud E pueden establecerse en principio para cualquier estado de un sistema, ya sea de los que pueden formar parte de un proceso reversible-Clausius o no; sin embargo, no hay acuerdo aún sobre si los valores de la magnitud S puedan establecerse para cualquier estado, ya sea de los que pueden formar parte de un proceso reversible-Clausius o no.

4. SOBRE LA MAGNITUD CLAUSIANA DE ENTROPÍA

Como conclusión principal de la 2ª parte de la reconstrucción del concepto entrópico clausiano está que para las transformaciones asociadas a procesos reversible-Clausius existe una función de estado S con la propiedad teórica anteriormente indicada y tal que ΔS queda determinado por las sucesiones de tipo $\{Q(e), T(e)\}$ asociadas a las sucesiones de tipo $\{Q(e), W(e)\}$.

Ahora bien, Clausius no consiguió determinar un procedimiento para determinar si dos transformaciones asociadas a procesos irreversibles son o no equivalentes fuera del caso trivial en que se sepa que las transformaciones asociadas a procesos irreversibles pueden empezar en un mismo estado e_i y acabar en el mismo estado final e_f . Corresponde a la termodinámica de los procesos irreversibles intentar satisfacer el propósito de Clausius, en

cuanto a determinar si dos transformaciones son o no equivalente, más allá de los procesos reversibles.

Dado que el concepto de estado sistémico está intrínsecamente implicado en el concepto de entropía, es esencial a la propia introducción de una función entrópica la introducción de una parametrización de los estados sistémicos. Ahora bien, el asunto de la parametrización de los estados sistémicos es asunto que requiere una reflexión detallada.

Como ya se adelantó, la parametrización de los estados sistémicos asociados a la función entropía clausiana ha de ser la propia de la introducción de los conceptos de trabajo y calor, que son conceptos que en sí no pueden introducirse si no se hace referencia a las interacciones entre sistema y entorno.

Ahora bien, la parametrización relativa a los procesos reversibles no puede ser exactamente la misma, en lo referente a la construcción clausiana de la entropía, que la parametrización de los procesos irreversibles (ya sean reversibles o no). Cuando un proceso es irreversible es necesario tener más información sobre cómo puede actuar el sistema sobre su entorno en cada instante del desarrollo del proceso. Pero una vez iniciado el proceso dado, lo que se pueda decir del sistema ha de ir en función de cómo está el entorno respecto a aquello de lo que pueda decirse algo, y en un proceso irreversible la relación entre una cosa y la otra resulta ser más compleja, lo cual lleva necesariamente la necesidad de recurrir a una parametrización más compleja en lo relativo a estados sistémicos. Esto ha de considerarse necesariamente de cara a un intento de extender el concepto clausiano de entropía más allá de lo que comúnmente se denomina equilibrio.

CONCLUSIONES COMPARATIVAS CLAUSIUS -GIBBS

2.1. En lo relativo a las termodinámicas originarias de Clausius y Gibbs

2.1.1. Avance de conclusiones comparativas Clausius-Gibbs relativas a los conceptos termodinámicos de Clausius y Carathéodory

Si además se considera que para los fluidos líquidos sí pueden conseguirse procesos \mathbb{P}_{RC} macroscópicamente factibles (afínmente a cómo se consiguen con un sólido rígido), puede concluirse que en el universo empírico de procesos termodinámicos puede constatarse lo que se representa a continuación con un diagrama de Venn:

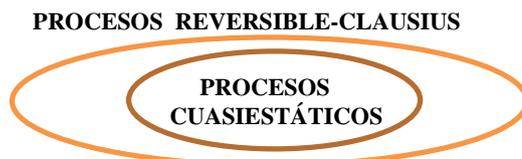


DIAGRAMA 28

Por tanto se concluye que el conjunto de los procesos reversible-Clausius incluye propiamente al conjunto de los procesos cuasiestáticos de Gibbs.

2.1.2. En relación a la comparación entre la termodinámica originaria de Clausius con la originaria de Gibbs

Una vez determinado un camino para pasar de Clausius a Gibbs, toca ahora analizar lo anterior para llegar a conclusiones comparativas al respecto de la termodinámica de Clausius y la termodinámica de Gibbs.

Dados los análisis de las secciones 1.3.1. (parte 3), 1.3.2. (parte 3), 1.3.3. (parte 3) y 1.3.4. (parte 3), una 1ª conclusión en cuanto a diferencias de contenido físico entre ambas termodinámicas es que es necesario introducir 8 postulados adicionales para pasar de Clausius a Gibbs. De estos 8 postulados adicionales, 6 conllevan el tema de las transformaciones químicas, y 2 son los postulados subyacentes en el concepto de equilibrio-Gibbs (los dos postulados ‘adicionales’ introducidos en la sección 1.3.3. (parte 3)). Los dos postulados adicionales subyacentes en el concepto de equilibrio-Gibbs conlleva implícitamente que existe una concomitancia entre las evoluciones desde un subdominio S_u (cualquiera dado) a un conjunto E (asociado a S_u) y los procesos espontáneos, y también una concomitancia de los procesos que se desarrollan en E con los recurrentes.

Revisando lo expuesto en las secciones 1.3.3. (parte 3) y 1.3.4. (parte 3) puede constatarse que, a pesar de que llegar a la entropía gibbsiana requiere considerar interacciones no contempladas por Clausius, no hace falta recurrir a la concepción general de entropía clausiana S para llegar a los postulados de Gibbs desde Clausius. En realidad, en lo relativo a S clausiana, dicho paso sólo requiere considerar que S es función de estado y que la fórmula general de ΔS para procesos \mathbb{P}_{RC} es tal que $dS = dQ_{rev} / T$.

Dado que Q_{rev} es una función aditiva, también lo es S . Por otra parte, se observa que una vez llegado a Gibbs se ha sustraído el concepto de Q_{rev} , pues en Gibbs no figura ningún término que pueda referirse a Q_{rev} .

De los análisis de las antedichas secciones también se desprende, en cuanto a postulados presentes en Clausius pero no en Gibbs, que el Principio 0 no tiene ningún papel en la termodinámica de Gibbs, pues para nada ha sido necesario recurrir a él al pasar de la termodinámica de Clausius a la termodinámica de Gibbs.

En la termodinámica de Clausius, el concepto de E es concepto asociado tanto a la mecánica como al ámbito de lo calorífico, pero en Gibbs la energía termodinámica

también está vinculada a las transformaciones químicas o a procesos afines a las mismas, lo cual está en consonancia con el hecho de que la energía termodinámica gibbsiana también sea función diferencial de las respectivas cantidades en moles de las especies químicas participantes. Ahora bien, en cuanto al conjunto de procesos termodinámicos lógicamente posibles vinculados a procesos donde sólo haya procesos de trabajo o de calor, el concepto de E de Clausius abarca más procesos que el concepto de E de Gibbs.

Los conceptos de presión p y volumen V pasaron intactos de Clausius a Gibbs, aunque originariamente son conceptos de la mecánica newtoniana ampliada para abordar también los materiales deformables (como los fluidos). En lo comentado en el capítulo 1 de la parte 3 queda implícitamente delimitado el contexto de la termodinámica de Gibbs en términos relativamente observacionales.

El siguiente diagrama de Venn ilustra *grosso modo* lo que se concluye de la comparación efectuada de sendos contenidos físicos de ambas termodinámicas.



DIAGRAMA 29

Gibbs consideraba implícitamente sus conceptos primitivos (es decir, los conceptos de presión p , volumen V , nº de moles N , energía termodinámica E_{Gibbs} y entropía termodinámica S_{Gibbs}) como el único juego de conceptos métricos asociados a los sistemas termodinámicos para el que tienen sentido y son verdaderos los enunciados de sus postulados I y II (de lo contrario hubiera desambiguado, explicándolos, el conjunto de términos primitivos). Paralelamente a esto, resulta que Clausius consideraba los conceptos de trabajo, calor, temperatura empírica, presión y volumen como los únicos conceptos métricos para los que tienen sentido, y son verdaderos, los propios postulados que subyacen en los conceptos de energía termodinámica clausiana y entropía termodinámica clausiana.

En perspectiva metateórica, los conceptos primitivos de Gibbs, que son conceptos físicos a fin de cuentas, han de poderse construir empíricamente de alguna manera. Y dado lo antedicho, una vez construidos sobre la experiencia los conceptos primitivos de Gibbs, sus postulados nucleares (o axiomas) se han de poder constatar experimentalmente.

La cuestión que se plantea ahora es cómo introducir los conceptos métricos primitivos de Gibbs en el contexto delimitado asociado a la termodinámica de Gibbs.

En relación a los conceptos de presión p y volumen V no debe de haber nada que comentar de entrada, puesto que queda claro que también en el contexto gibbsiano se introducen desde la mecánica newtoniana ampliada para abordar los fluidos. En relación al concepto de mol, tampoco, pues queda claro en principio que está heredado directamente de la Química.

Lo relativo a la introducción gibbsiana del concepto de energía termodinámica ya fue expuesto con cierto detalle en la sección 1.3.2. (parte 3). En la misma sección se introdujeron con cierto detalle los conceptos métricos W_{Gibbs} y Q_{Gibbs} .

Queda entonces analizar con más detenimiento la introducción, en el contexto gibbsiano, del concepto de entropía S_{Gibbs} de Gibbs.

Dado que para llegar a los postulados fundamentales de Gibbs ha sido necesario aplicar $dQ_{rev} = TdS$, cabe esperar, en el contexto de Gibbs (el de los procesos cuasiestático-Gibbs), poder introducir experimentalmente una ley cuya forma corresponda a una igualdad del tipo $dQ_{Gibbs} = Y.dX$, siendo Y una magnitud intensiva y X una extensiva. En efecto, si se pone en contacto no mecánico-químico (o térmico) un sistema simple de

Gibbs con un cilindro prefijado pleno de gas ideal entre una pared fija un émbolo, de tal manera que la pared móvil del émbolo ocupe inicialmente un lugar prefijado, a continuación se produce un proceso cuasiestático que conlleva un proceso de trabajo en el que subyace interacción cilindro-entorno.

La interacción entre sistema simple y cilindro puede medirse de manera ya introducida. Ahora bien, a su vez, concomitantemente a la interacción mecánica cilindro-entorno, el sistema simple irá cambiando de estado e e irá interaccionando de manera térmica con el cilindro dado, causándose a su vez el desplazamiento del émbolo del cilindro. Por tanto, cabe esperar que dicho cambio de estado del sistema simple esté determinado por Q_{Gibbs} (que a su vez está determinado por $W_{gener. Gibbs}$ como puede vislumbrarse en la sección 1.3.2. de la parte 3); así, fijado el cilindro de gas ideal es esperable que exista una función diferenciable de estado e , $X(e)$, tal que ΔX determine Q_{Gibbs} .

En efecto, si la interacción térmica (o calorífica) es tal que para todo i $\Delta N_i = 0$, mientras el proceso sea cuasiestático experimentalmente se puede constatar que del gas ideal sólo varían E_{Gibbs} y los valores de los parámetros mecánicos. Por tanto, del sistema simple considerado sólo puede variar E_{Gibbs} y los valores de los parámetros mecánicos en proceso cuasiestático. Así, se ha de cumplir una igualdad del tipo

$$X = j(E_{Gibbs}, \{\text{parámetros mecánicos}\}).$$

En el mismo contexto de procesos cuasiestáticos, experimentalmente también se puede confirmar que X es una función extensiva.

Ahora bien, al cambiar de tipo de cilindro de gas se ha de cambiar de tipo de sistema simple con tal de poder reproducir un proceso cuasiestático. Este hecho implica la necesidad de introducir otra magnitud con tal de identificar el tipo de sistema simple que desarrolla el proceso cuasiestático con el que se introduce X .

La identificación del sistema simple por el tipo de proceso cuasiestático queda contemplada con la introducción de otra magnitud Y de estado para los sistemas simples. Experimentalmente se puede concluir que $dQ_{Gibbs} = Y \cdot dX$. Dada la analogía formal de $dQ_{Gibbs} = Y \cdot dX$ con $dQ_{rev} = T dS$ se puede identificar X con un concepto restringido del concepto clausiano de entropía S (es decir, con S_{Gibbs}), mientras que Y se puede identificar con un concepto restringido de T (es decir, T_{Gibbs}). Así, si se quiere realizar semejantes identificaciones, se concluye que en el contexto gibbsiano la entropía S_{Gibbs} es el concepto métrico X determinado experimentalmente de la manera expuesta.

Teóricamente es fundamental recalcar que por la igualdad $Q_{Gibbs} = Y \cdot \Delta X$ el valor de Y se puede calcular perfectamente conocidos Q_{Gibbs} , la función X , la evolución de sendos valores de E_{Gibbs} , y los parámetros mecánicos (considérese que Q_{Gibbs} se puede calcular de W_{Gibbs} de manera ya indicada). Esto implica que la magnitud Y es una magnitud derivada en el sentido estricto.

De lo expuesto anteriormente se concluye que, en la termodinámica de Gibbs, E_{Gibbs} y S_{Gibbs} son magnitudes fundamentales relativas; esto implica que su construcción requiera a fin de cuentas de conceptos métricos extrateóricamente previos, los cuales a su vez son *a posteriori* postergados del núcleo central de conceptos (aunque quedando implícitamente implicados propiamente en la termodinámica de Gibbs). La razón subyacente de que Gibbs postegara al campo de lo implícito los conceptos con los que se construye E_{Gibbs} y S_{Gibbs} estaba precisamente en su intención de establecer una termodinámica variacional completamente fundamentada en funciones de estado del sistema (como ocurrió en la construcción de las mecánicas variacionales), algo que no son ni W_{Gibbs} ni Q_{Gibbs} , a costa de introducir como conceptos primitivos magnitudes relativamente abstractas como E_{Gibbs} y S_{Gibbs} (en la mecánica variacional también ocurre que los conceptos fundamentales son funciones de estado relativamente abstractas).

Por otra parte, dado lo expuesto en la sección 1.3.2. de esta parte, la función gibbsiana de energía termodinámica E_{Gibbs} es función diferencial sólo del conjunto de variables $\{S_{Gibbs}, V\}$ si las respectivas cantidades de materia permanecen constante. Esto es, si las respectivas cantidades de materia permanecen constantes se cumple

$$dE_{Gibbs} = \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S_{Gibbs}} dS + \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V} dV$$

Por lo explicado anteriormente, $\frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial V} = p$. En cuanto a $\frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S}$, se ha de indicar que en Gibbs no se puede identificar con nada en lo que respecta a las construcciones de sus conceptos primitivos; sin embargo, comparado la igualdad anterior con la igualdad clausiana

$$dE = dW + T \cdot dS \quad (\text{para procesos } \mathbb{P}_{RC}),$$

hasta cierto punto se puede identificar $\frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S_{Gibbs}}$ con la temperatura absoluta T clausiana.

No obstante, en Gibbs el concepto de T_{Gibbs} se diferencia substancialmente del concepto de T en Clausius. En Gibbs, queda finalmente T_{Gibbs} como aquella función intensiva de estado que matemáticamente funciona como factor multiplicativo en la expresión de dQ_{Gibbs} en función de funciones termodinámicas de estado; ahora bien, esta función intensiva en el contexto de Gibbs sólo se puede determinar aplicando $T_{Gibbs} = \frac{\partial E_{Gibbs}}{\partial S_{Gibbs}}$. Por tanto, en la termodinámica de Gibbs ni subyacentemente hay una construcción empírica de T_{Gibbs} como magnitud fundamental.

2.2. En lo relativo a la extensión de la aplicación de las ideas aplicadas al establecer las termodinámicas de Clausius y Gibbs

Hablando en general, para seguidamente concretar, se empieza en primer lugar con algunas consideraciones directamente basadas en las ideas expuestas en la sección 2.2. de la 2ª parte. Se ha llegado a la conclusión de que efectivamente es realizable el procedimiento recurrente expuesto en la sección 2.1.1.1. de la 2ª parte. También se ha concluido que dicho límite ha de existir, pues se ha concluido que el dominio de las 'máximas' extensiones de las termodinámicas fundamentales no puede abarcar regímenes de turbulencia, a pesar de que *de facto* corresponden a *status* que existen físicamente.

Ahora bien, desde el punto de vista metodológico, la principal conclusión es que el estudio de la extensión de la aplicación de las ideas subyacentes de las termodinámicas a considerar conlleva implícitamente una marcada componente filosófico-científica. En efecto, lo desarrollado en la sección 2.2. de la 2ª parte induce la conclusión de que ahora se trata de explorar las posibilidades en la exploración empírica asociada a sendas metodologías aplicadas en la conformación de las termodinámicas fundamentales.

2.2.1. En lo relativo a los aspectos por los que *a priori* la extensión de Clausius podría incluir propiamente a la de Gibbs

La idea principal aplicada en la generación de la termodinámica de Clausius es tomar los postulados generales sobre máquinas térmicas para sustentar la construcción científica de los conceptos de los procesos termodinámicos, para a continuación conformar con estos conceptos leyes termodinámicas de contenido empírico; Clausius también aplica la idea metateórica de relación empírica de equivalencia para construir estos conceptos termodinámicos. Ahora bien, es clave señalar que su conformación de leyes no está regida exclusivamente por el intento de conformar leyes para determinar la evolución de los sistemas termodinámicos, pues subyace también en Clausius un prurito por entender a fondo el propio Universo físico macroscópico. Así, en cierto sentido puede decirse que relativamente se aparta de la tradición común de la Mecánica.

Una consecuencia importante del hecho de que Clausius no intente de manera prioritaria prever la evolución de los sistemas termodinámicos es que en su termodinámica no está prefijada una determinada parametrización de los estados como parametrización de referencia, si bien implícitamente su termodinámica conlleva que toda parametrización de los estados termodinámicos ha de poderse aplicar justamente para calcular procesos de trabajo y procesos caloríficos, y no más.

En contrapartida, la idea subyacente principal de la generación de la termodinámica de Gibbs consiste en predecir la evolución del estado de los sistemas termodinámicos inspirándose en métodos aplicados para la Mecánica (en concreto, de la mecánica clásica). El hecho de que se intente de por sí la predicción de la evolución del estado del sistema termodinámico implicó que Gibbs estableciera, como uno de sus puntos de partida, una determinada parametrización del estado del sistema, que en la termodinámica de Gibbs primigenia (la del equilibrio) es la más básica para determinar trabajos, esto es, p (presión) y V (volumen). De esta parametrización se introducen, en base al concepto de interacción calorífica, dos parámetros más: T (temperatura absoluta) y S_{Gibbs} (entropía de Gibbs). A continuación, normalmente para procesos de no equilibrio-Gibbs, puede introducirse una parametrización de cálculo de trabajo más compleja, de la que se puede inferir en cierto sentido una parametrización relativamente compleja asociada al concepto de interacción calorífica. De esta manera, yendo de lo más simple a lo más complejo progresivamente se van introduciendo parametrizaciones de estados termodinámicos en la termodinámica de Gibbs.

Ahora bien, como ya se ha expuesto, de las ideas aplicadas por Clausius se extrae una termodinámica que no responde a ningún conjunto concreto de parametrizaciones de estado, mientras que de las ideas aplicadas por Gibbs se extrae una termodinámica basada en una serie de parametrizaciones progresivamente más complejas a medida que se va procediendo a su extensión, pero sin acabar de abarcar *a priori*, por comprensión, dicho conjunto de parametrizaciones. Este aspecto comparativo entre las ideas aplicadas para ambas termodinámicas constituye un factor por el que la extensión de la aplicación de las ideas clausianas no puede ser igual a la extensión de la aplicación de las gibbsianas; además, por este aspecto podría ser *a priori* que la extensión final de la termodinámica de Clausius incluyera propiamente a la de Gibbs.

Otro asunto al respecto es que cabe esperar además otra posible limitación subyacente relativa a la ampliación de la aplicación de las ideas de Gibbs. En efecto, considérese que la mecánica variacional se deduce de la mecánica no variacional (recuérdese que la termodinámica de Gibbs está inspirada en las ideas subyacentes de la mecánica variacional), pero no a la inversa: Esto implica que *a priori* es posible que el planteamiento subyacente de Gibbs tenga una limitación intrínseca; piénsese que *a priori* no ha de cumplirse necesariamente que todos los sistemas termodinámicos ‘tienden’ hacia un estado de equilibrio-Gibbs.

También es cierto, por otra parte, que la idea más general aplicada por Clausius incluye, como puede vislumbrarse en la secuencia de los capítulos 3, 4, 6 y 7 (de la parte 1), aplicar las concepciones generales de construcción de magnitudes métricas. Esto queda constatado en Clausius de manera más exhaustiva que en Gibbs, como puede corroborarse por lo expuesto en la sección 1.3.1. de la parte 3 (“Comparación entre los conceptos fundamentales de la 1ª fase de la 2ª etapa clausiana y los fundamentales de la termodinámica de Gibbs”). Por tanto, en este aspecto subyacente general de Clausius resultaría claro que en lo referente a procesos termodinámicos inherentes a las máquinas térmicas la extensión final de Clausius podría incluir propiamente a la de Gibbs. Esta conclusión se justificaría metateóricamente en base a que cada valor de un concepto métrico exhaustivamente construido se referirá en principio a más objetos físicos que el

homólogo no construido exhaustivamente. Además, al respecto se ha de decir que el concepto entrópico gibbsiano, como queda constatado en la sección 2.1.2. de esta parte (que es la sección anterior), es un concepto determinado en el contexto de los estados de equilibrio-Gibbs (aunque bien es verdad que luego es extendido por metrización por ley natural), mientras que Clausius construye sin duda sus conceptos en contexto más generales en el dominio de lo lógicamente posible.

2.2.2. En lo relativo a los aspectos por los que *a priori* la extensión de Gibbs podría incluir propiamente a la de Clausius

En lo que respecta a Clausius, la propia toma como punto de partida (para construir los conceptos termodinámicos fundamentales) de los postulados de la tecnociencia de las máquinas térmicas puede constituir una limitación cognitiva en la exploración de los fenómenos termodinámicos. Si no fuese el caso, entonces habría que considerar a fin de cuentas que la extensión de la aplicación de las ideas subyacentes de Clausius da lugar a la generación de una termodinámica que abarca como propia la termodinámica que se pueda generar extendiendo la aplicación de las ideas subyacentes de Gibbs; sin embargo, es el caso. En efecto, resulta que parte de los conceptos fundamentales clausianos se sustentan en postulados válidos en contextos limitados. Esto implica lo siguiente:

1. dichos conceptos sólo podrían aplicarse en un contexto limitado.
2. los postulados que pueden establecerse con dichos conceptos son válidos en un contexto limitado.

Es destacable, al respecto de las ideas aplicadas en la conformación de la termodinámica de Clausius, que dos de los tres postulados sobre máquinas térmicas que aplicó Clausius están referidos a procesos cíclicos (de sistemas termodinámicos) y a cómo queda el entorno (de los sistemas termodinámicos) al finalizar un ciclo de tales. Sin embargo, no son cíclicos todos los procesos que afectan a sistemas termodinámicos.

De entrada, el que un concepto métrico se sustente en postulados sobre procesos cíclicos (al menos en parte) podría conllevar alguna limitación cognitiva porque sería como tratar de subsumir todos los procesos termodinámicos con conceptos adquiridos experimentando con procesos cíclicos; ahora bien, dada la estructura de dichos conceptos, si se admite que todo proceso termodinámico en general es revertible y puede formar parte de un proceso cíclico, entonces no ha de ser necesariamente así. Así, para poder considerar de entrada que toda magnitud sustentada en dichos postulados puede que no conlleve limitaciones cognitivas se ha de admitir también el postulado adicional de que todo proceso termodinámico es revertible y puede formar parte de un proceso cíclico (algo que se da por dado implícitamente en los manuales termodinámicos, pero no explícitamente).

Por otra parte, el que el postulado que recogió Clausius para sustentar la magnitud de entropía S sea sobre un limitado conjunto de procesos cíclicos (que no obstante es infinito) tales que el entorno no puede quedar imperturbado, llevó precisamente a que esté limitado al ámbito de los procesos reversible-Clausius la demostración clausiana de que la relación R subyacente es de equivalencia. En efecto, puede vislumbrarse que en lo relativo a los procesos irreversible-Clausius no puede aplicarse el mismo postulado sobre máquinas térmicas que aplicó Clausius para demostrar que R es de equivalencia en el ámbito de los procesos reversible-Clausius, ya que un ciclo conformado por procesos irreversible-Clausius conlleva un cambio de por sí en el entorno, y resulta que dicho postulado sobre máquinas térmicas no hace referencia a lo que positivamente puede pasar con el entorno al desarrollarse un ciclo para un sistema termodinámico (para acabar de aprehender esto último es necesario considerar el capítulo 1 de la parte 3).

Bien es cierto que el objetivo primero de la introducción del concepto clausiano de S es algo al margen de si se trata de estados que puedan formar parte de procesos reversible-Clausius o no, pero la construcción del concepto métrico (o magnitud) de S sí que depende

de ello debido a los postulados que aplicó Clausius. Así, es necesario, para llegar a una conclusión al respecto de los procesos irreversible-Clausius en la construcción de la magnitud de S , incorporar nuevos postulados de ámbito general sobre máquinas térmicas (aparte de los que ya incorporó Clausius) al respecto de extender la aplicación de las ideas que aplicó Clausius. Esto es, la aplicación de las ideas propiamente subyacentes de Clausius no puede generar una termodinámica que abarque todos los fenómenos asociados a las máquinas térmicas. Ahora bien, en un plano de mayor abstracción, en el conjunto de ideas subyacentes de Clausius se puede intentar satisfacer el objetivo subyacente primigenio del concepto clausiano de S aplicando otros postulados generales que de alguna manera traten de fenómenos asociados a máquinas térmicas.

Concretando y dejando aparte PQW , los otros dos postulados generales que aplicó por separado Clausius sobre máquinas térmicas para construir la magnitud E de energía termodinámica y la magnitud de entropía termodinámica S tienen en común que se refieren a procesos cíclicos. Ahora bien, si se comparan ambos postulados se vislumbra una diferencia clave que ya ha sido señalada en un capítulo anterior. En efecto, el postulado que aplicó Clausius para sustentar la magnitud de energía termodinámica se refiere a todo ciclo termodinámico posible, mientras que el postulado que aplicó Clausius para sustentar la magnitud de entropía se refiere a un subconjunto de ciclos termodinámicos físicamente posibles a pesar de que sea válido para todo tipo de sistema termodinámico. Este es el motivo por el que la función de energía termodinámica clausiana tiene claramente como dominio todo el conjunto de estados termodinámicos a la par que no es así en lo referente al dominio de la entropía S clausiana. Desde el punto de vista empírico esto se traduce en el hecho de que el postulado general referido que sustenta la magnitud de E puede constatarse con cualquier ciclo termodinámico posible, mientras que el otro postulado de los referidos sólo se constata en un subámbito de los ciclos termodinámicos posibles (y es que sólo se refiere a dicho subámbito).

Ahora bien, en el conjunto de las ideas aplicadas de Clausius hay varios planos de abstracción, en el sentido de que unas ideas de dicho conjunto pueden inferirse aplicando otras del mismo. Teniendo presente esto, puede intentarse establecer otros postulados generales sobre máquinas térmicas que no se refieran sólo a procesos cíclicos, y utilizarlos para sustentar magnitudes termodinámicas. De esta manera se mantendría la idea aplicada propia de Clausius más general. Es precisamente este camino el que tomó Ricou.

Desde la perspectiva que pueda tenerse en el propio contexto de la termodinámica de Clausius, la visión teórica general al respecto puede detallarse con lo siguiente.

Como ya se ha expuesto a lo largo de los capítulos 4, 6 y 7 (de la parte 1), el concepto clausiano de entropía S es el de una función de estado tal que su incremento permite averiguar si dos transformaciones clausianas dadas están o no R -relacionadas. Sin embargo, en la termodinámica de Clausius, estrictamente hablando, sólo en el ámbito de las transformaciones clausianas asociadas a procesos \mathbb{P}_{RC} está demostrado que R es una relación de equivalencia. Esto implica, como ya se ha indicado de manera más general, que la magnitud clausiana de entropía S (que es una función de estado) tiene un dominio limitado al de los estados termodinámicos que puedan formar parte de procesos \mathbb{P}_{RC} ; ahora bien, también es cierto que desde la termodinámica de Clausius no está demostrado que la relación R no sea de equivalencia en el ámbito de los procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$. El caso es que si fuese cierto que desde la termodinámica de Clausius sólo puede demostrarse para procesos \mathbb{P}_{RC} que la relación R es de equivalencia, entonces que la propia aplicación de las ideas de Clausius estaría en sí limitada en el sentido de que no puede por sí sola abarcar todos los fenómenos que afectan a los sistemas termodinámicos, y resulta que lo comentado en los párrafos previos a éste muestran que dicha limitación está presente.

Una dificultad teórica inherente relativa a la determinación de si la relación R es de equivalencia en el ámbito de las transformaciones clausiana asociadas a los procesos no \mathbb{P}_{RC} es, a diferencia de lo que ocurre con R en el ámbito de los procesos \mathbb{P}_{RC} , que no sería suficiente con demostrar que es de equivalencia en base a una específica ley empírica válida para un determinado tipo de sistema termodinámica. En efecto, recordando lo expuesto en el capítulo 6 de la parte 1, resulta que una ley empírica para determinar la equivalencia de transformaciones en el ámbito de los procesos \mathbb{P}_{RC} puede relacionarse con todo proceso \mathbb{P}_{RC} (dados los postulados generales de las máquinas térmicas y las características inherentes de los procesos \mathbb{P}_{RC}), pero esta circunstancia, como ya se ha mostrado de manera más general previamente a este párrafo, es algo específico de los procesos \mathbb{P}_{RC} , no de los $\neg\mathbb{P}_{RC}$. Esto es, encontrar un criterio para establecer una R -equivalencia entre transformaciones clausianas asociadas a procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$ requiere encontrar una nueva ley termodinámica empíricamente restringida pero válida para todos los sistemas termodinámicos y todos los procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$ asociados a los mismos. La propia existencia de dicha ley es discutible, aunque en principio es relativamente factible la posibilidad de encontrar una ley al respecto válida para amplia gama de sistemas en un reducido dominio de procesos $\neg\mathbb{P}_{RC}$.

Lo expuesto anteriormente es efectivamente motivo para pensar *a priori* que existe la posibilidad de que la extensión de la aplicación de las ideas gibbsianas aplicadas genera una termodinámica incluyente de la extensión de la aplicación de las ideas clausianas; sin embargo, los principios de mínima entropía y mínima energía, fundamentales en la termodinámica de Gibbs, *a priori* pueden constituir una restricción importante a lo que puede descubrirse en calidad de conocimiento al intentar ampliar las ideas subyacentes de Gibbs investigando en el mundo de los sistemas termodinámicos.

2.2.3. Conclusiones

En un 1^{er} plano de abstracción, en cuanto a extensión de la aplicación de ideas subyacentes se puede considerar válido el siguiente diagrama de Venn:

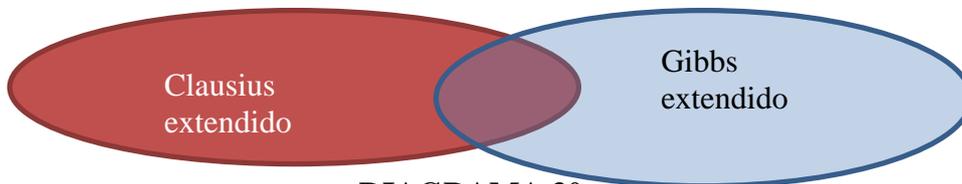


DIAGRAMA 30

Ahora bien, se ha de decir no obstante que en lo que respecta propiamente a sendos métodos subyacentes seguidos de Clausius y Gibbs, para establecer leyes de contenido empírico, el método de Clausius no es tan general como el de Gibbs. En efecto, el propio hecho de que Clausius acuda directamente, y precisamente, a postulados derivados de la tecnociencia es indicativo de por sí de que no empleó un método general científico para establecer leyes de contenido empírico. En contrapartida, Gibbs emplea una metodología subyacente de introducción de leyes empíricas más general que la aplicada por Clausius, aunque pasa lo contrario en lo relativo a la construcción de magnitudes (ver los capítulos 3, 4, 5, 6 7 de la 1^a parte, así como la sección 2.1.2. de esta parte).

En conclusión, en un plano relativamente más general de abstracción, en cuanto a extensión de la aplicación de ideas subyacentes en el contexto de los procesos propios de las máquinas térmicas, corresponde el siguiente diagrama de Venn:

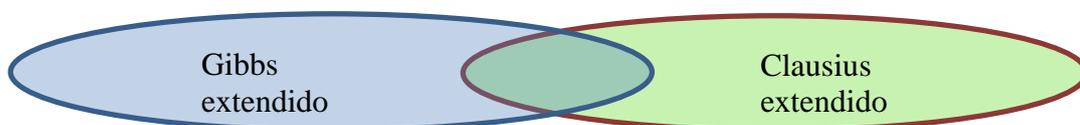


DIAGRAMA 31

Por otra parte, el propio hecho de que Clausius se circunscriba a los fenómenos propios de las máquinas térmicas implica también que Clausius no trate los fenómenos relacionados con los procesos químicos, pero Gibbs sí que se ocupa de los fenómenos relacionados con las reacciones químicas. Este es otro motivo por el que la extensión final de Clausius no alcanza a incluir propiamente a Gibbs.

En conclusión, teniendo en cuenta también lo expuesto anteriormente a esta sección, en el plano más general de abstracción en cuanto a extensión de la aplicación de ideas subyacentes, corresponde el siguiente diagrama de Venn:

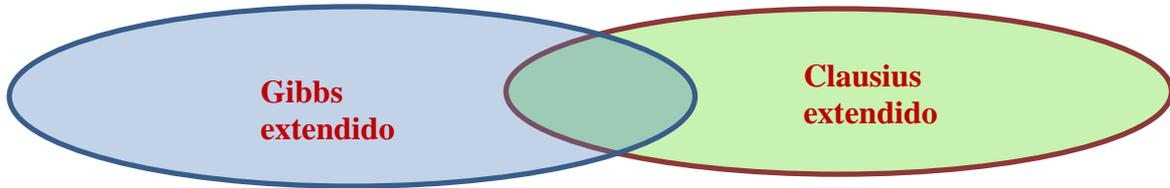


DIAGRAMA 32

2.3. En relación a la comparación Clausius-Gibbs más allá de la perspectiva macroscópica clásica

Si nos atenemos exclusivamente a la idea de trabajo como acción asociada desplazamientos en el Espaciotiempo (ver sección 2.1.1.1.2.2. de esta parte), en principio puede realizarse una construcción afín a la clausiana no relativista, y un camino que lleve desde una termodinámica clausiana relativista a una termodinámica relativista de Gibbs. Así, tomando la idea de trabajo como acción asociada a desplazamientos en el Espaciotiempo, se concluye que en principio el digrama de Venn respecto a sendos contenidos de las termodinámicas de Clausius y Gibbs más allá de la perspectiva macroscópica clásica ha de ser el siguiente:

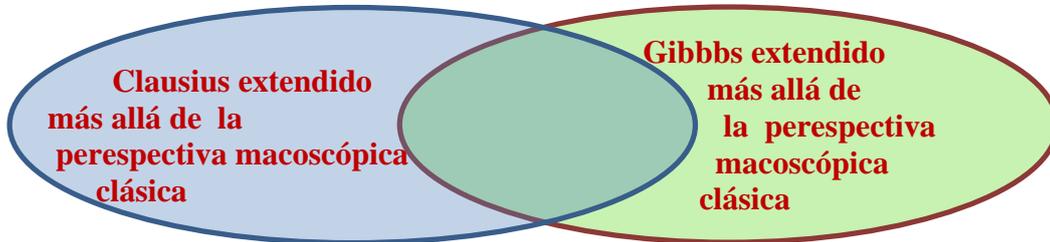


DIAGRAMA 33

2.4. En relación a la comparación Clausius-Gibbs en perspectiva microscópica

Si se tiene en cuenta las principales conclusiones presentes en la sección 1.4.3. y los análisis comparativos de la sección 1.3., se vislumbra que el conjunto de leyes microscópicas que permiten inferir la termodinámica de Clausius también permite inferir lo que se añadir a Clausius para concluir aquello de Gibbs en que está implicado el concepto de equilibrio-Gibbs pero al margen del concepto de acción químico (ya se ha expuesto que el concepto de acción química no figura de ningún modo en la termodinámica de Clausius. Dado esto, puede representarse con el siguiente diagrama la relación lógica microscópica entre la termodinámica de Clausius y la gibbsiana:

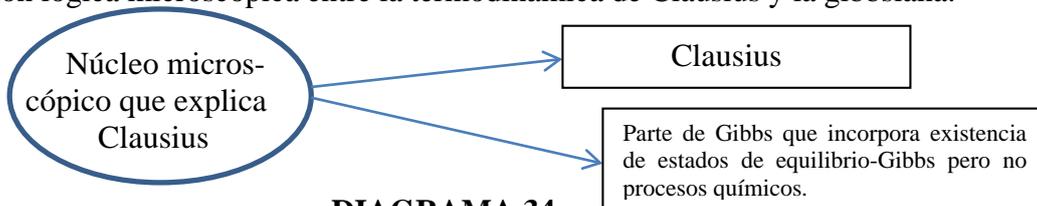


DIAGRAMA 34

3

CONCLUSIONES COMPARATIVAS CARATHÉODORY-CLAUSIUS**3.1. En lo relativo a las termodinámicas de Clausius y Carathéodory originarias****3.1.1. Avance de conclusiones comparativas Clausius-Carathéodory de los conceptos termodinámicos de Clausius y Carathéodory**

Si se considera que para los fluidos líquidos sí pueden conseguirse procesos \bar{P}_{RC} macroscópicamente factibles (afínmente a cómo se consiguen con un sólido rígido), puede concluirse que en el universo empírico de procesos termodinámicos puede constatarse lo que se representa a continuación con un diagrama de Venn:

PROCESOS REVERSIBLE-CLAUSIUS**DIAGRAMA 35**

Por tanto se concluye que el conjunto de los procesos reversible-Clausius incluye estrictamente el conjunto de los procesos cuasiestáticos de Carathéodory.

Puesto que, desde un punto de vista empírico, que el concepto adiabático-Carathéodory es más restrictivo que el concepto adiabático-Clausius, el diagrama de Venn correspondiente a la relación entre sendos dominios de los conceptos adiabático-Carathéodory y adiabático-Clausius es el siguiente:

ADIABÁTICO - CLAUSIUS**DIAGRAMA 36**

Diagrama de Venn de la relación empírica entre el concepto de adiabático-Clausius y el de adiabático-Carathéodory.

■ Ya sólo por el propio análisis comparativo de los conceptos adiabático-Carathéodory y adiabático-Clausius se llega a la conclusión de que el enunciado II de la sección 1.4.3. de la parte 3, concluida a partir de premisas propias de la termodinámica clausiana (elegida como referencia de análisis comparativo), tiene un dominio más amplio que el axioma II de Carathéodory si dicha aseveración II se interpreta en función de los conceptos de Clausius, ya que se ha demostrado que el concepto de adiabático-Clausius incluye estrictamente al concepto de adiabático-Carathéodory.

Ahora bien, dado que el dominio del concepto de adiabático-Clausius incluye estrictamente al dominio del concepto de adiabático-Carathéodory, de dicha aseveración II se deduce de hecho el axioma II de Carathéodory. De aquí que el axioma 2 de Carathéodory se concluye de la termodinámica clausiana mediante una restricción del dominio de aplicación de la misma, sin necesidad de añadir postulados extras.

La introducción entrópica lógico-operacionalista se basa precisamente en el axioma 2 de Carathéodory, pues puede vislumbrarse, como así lo hicieron operacionalistas como Giles y Bulchdahl, como ley empírica subyacente para la introducción de una relación empírica operacionalista de equivalencia concerniente a los sistemas termodinámicos. Así, desde un punto de vista conceptual, al pasar de Clausius a Carathéodory se ha de contar con que se produce un cierto cambio en la estructura del conjunto de relaciones de equivalencia subyacentes en el conjunto de magnitudes termodinámicas, aparte de que también es cierto que el conjunto de leyes subyacente en las relaciones clausianas no es equivalente, de hecho, en sentido estricto, al de Carathéodory.

Por otra parte, dado lo expuesto en las secciones (de la parte 3) 1.4.1. y 1.4.3. (en la que se vislumbra que el axioma 2 de Carathéodory se deduce de la termodinámica de

Clausius) en líneas generales se concluye, en relación a sendos conceptos entrópicos de Clausius y Carathéodory, que el dominio del 1° abarca como propio el dominio del segundo. Empleando un diagrama de Venn, esta conclusión queda representada de la siguiente manera:

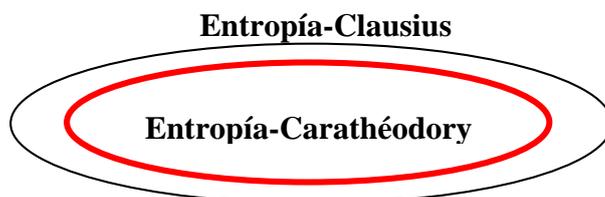


DIAGRAMA 37

En lo que respecta a lo que es un estado sistémico, son parecidas las ideas de Clausius y Carathéodory, de manera que ambas tienen el mismo grado de generalidad; ahora bien, en contrapartida ocurre que sendos conceptos de trabajo, calor, energía y entropía serían completamente más generales en Clausius que en Carathéodory si no fuera porque implícitamente aborda Carathéodory el concepto de acción química. De hecho, en Clausius, los conceptos de trabajo, calor, energía y entropía son previos a cualquier tipo de parametrización de los estados sistémicos. Por ejemplo, para introducirse en el concepto clausiano de trabajo no es necesario previamente haber parametrizado los estados sistémicos con los parámetros de presión (p), temperatura (t), etc., mientras que en Carathéodory sí, ya que Carathéodory toma como definición de trabajo la propia fórmula newtoniana que permite determinar el valor del trabajo de una fuerza en el desarrollo de un desplazamiento asociado a un proceso. Similarmente, ocurre que el concepto entrópico clausiano es lógicamente previo a cualquier parametrización de los estados sistémicos, mientras que en Carathéodory ocurre que no, que es lógicamente posterior a la introducción de los conceptos de presión, temperatura empírica, volumen, etc.

Por otra parte, mientras que Carathéodory acaba centrándose en los procesos cuasiestáticos, Clausius (al igual que Carnot y Kelvin) se centra de entrada en los procesos en general asociados a las máquinas térmicas³⁰⁰.

Por otra parte, como ya se comentó en la sección 2.1.1.3. de esta parte, la idea base de Carathéodory de basarse en la diferenciabilidad de la función newtoniana de trabajo para construir los conceptos de temperatura absoluta y entropía es de dudosa aplicabilidad en el contexto relativista (además, se ha de considerar que la parametrización de los estados sistémicos en el contexto relativista no es la misma que la del contexto no relativista), mientras que sí las ideas base clausianas pueden aplicarse en principio en el contexto relativista (además, las ideas base de Clausius no dependen de una parametrización previa y dada de los estados sistémicos). Por ejemplo, dado que cabe esperar que la idea de transformaciones calor-trabajo equivalentes sea trasladable al contexto relativista, cabe esperar que pueda introducirse un concepto entrópico clausiano en el contexto relativista. Ahora bien, para poder llegar a confirmar que efectivamente puede introducirse un concepto entrópico clausiano en el contexto relativista es necesario confirmar que es posible metrizar los procesos caloríficos sobre algún tipo de parametrización termodinámica establecida en el contexto relativista. Dado que de entrada no ha de suponerse que ello no sea posible, se concluye que de entrada efectivamente puede introducirse un concepto entrópico clausiano relativista.

A pesar de las grandes diferencias lógicas entre ambas termodinámicas, desde un punto de vista meramente empírico las diferencias están mucho más ‘atemperadas’. Por ejemplo,

³⁰⁰Tuesdell y Bharatha se encargaron de señalar esta diferencia significativa entre las termodinámicas centradas en el concepto de proceso cuasiestático y las termodinámicas de Carnot, Kelvin y Clausius (en *Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

el dominio empírico de las conclusiones de Clausius en las que está S implicada se diferencia poco del de la termodinámica de Carathéodory, excepto en lo que respecta a casos relativamente especiales como el de la expansión adiabática en el vacío de un gas ideal. Ahora bien, como ha quedado sugerido implícitamente anteriormente, las diferencias empíricas entre ambas termodinámicas están más acentuadas en el contexto relativista.

De todas maneras, el apoyo que ha tenido en el mundo científico el planteamiento termodinámico de Carathéodory no está exento de motivos. Las ventajas de la termodinámica de Carathéodory radican en que es más susceptible de reestructurarse en lo que respecta a los intereses lógico-operacionalistas, especialmente al respecto de la introducción de los conceptos termodinámicos.

En Clausius, los conceptos de energía y entropía son introducidos como funciones de estado auxiliares para determinar equivalencias entre procesos; sin embargo, Carathéodory presentó una base para introducir estas magnitudes termodinámicas a través de relaciones de orden y equivalencia en el contexto de las operaciones empíricas de laboratorio, a la manera de cómo se introducen las magnitudes primitivas en general. De todas maneras, se ha de decir que la introducción entrópica lógico-operacionalista derivada de la termodinámica de Carathéodory está de por sí restringida, al igual que el concepto entrópico de Carathéodory, al ámbito de los procesos cuasiestáticos.

3.1.2. En lo relativo a la comparación entre la termodinámica originaria de Clausius con la originaria de Carathéodory

Como conclusión principal a establecer de la comparación de la termodinámica originaria de Clausius con la originaria de Carathéodory, se establece que entre ambas termodinámicas hay diferencias lógicas claras, y estas diferencias lógicas se traducen en diferencias empíricas.

En una 1ª aproximación, de los análisis efectuados en la parte 3 se concluye que de la termodinámica de Clausius podría deducirse perfectamente la termodinámica de Carathéodory como caso especial propio de un ámbito de procesos (los procesos cuasiestático-Carathéodory, que es un ámbito que no ha de existir necesariamente en el contexto clausiano³⁰¹) si no fuera porque Carathéodory incluye de manera extrateórica pero inherente, la existencia de acciones químicas. Esto es así a pesar de que Carathéodory aplicara sus axiomas (en pos de llegar a sus conceptos de temperatura absoluta y entropía), pues resulta que los procesos cuasiestático-Carathéodory son reversible-Clausius, algo que es posible demostrar de manera afín a cómo se demuestra que los procesos cuasiestático-Gibbs son reversible-Clausius.

Un detalle importante en el análisis comparativo de la termodinámica de Clausius con la de Carathéodory es que en la termodinámica de Clausius no está planteado que la energía termodinámica E o el trabajo W sean funciones infinitamente diferenciales, al contrario de lo que pasa implícitamente en la termodinámica de Carathéodory. Por tanto, que ϵ y A lo sean no puede deducirse de Clausius si no es como caso especial; de hecho, en el contexto de Clausius hay casos en que la función W no es infinitamente diferenciable, y comentario similar para la función Q . Por tanto, si nos restringimos a procesos donde sólo hay transformaciones calor-trabajo, la termodinámica de Carathéodory es un caso especial de la de Clausius aplicando la hipótesis de que existen los procesos cuasiestático-Carathéodory. Con esto se refuerza la idea de que el diagrama de Venn relativo a sendos contenidos físicos de la termodinámica de Clausius y de Gibbs ha de ser el siguiente en líneas generales:

³⁰¹De hecho, puede considerarse que la existencia de los procesos cuasiestático-Carathéodory es un axioma a considerar para fundamentar empíricamente los conceptos de T-Carathéodory y S-Carathéodory.

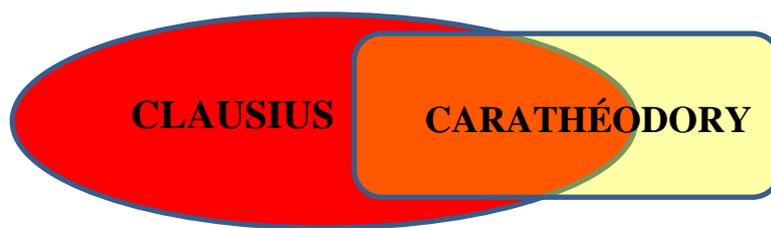


DIAGRAMA 38

Si consideramos además que, para llegar al axioma 1 de Carathéodory desde Clausius se ha de suponer que para todo sistema homogéneo de Carathéodory la temperatura empírica t_i es siempre (sin excepción) un parámetro que a su vez es función de p_i , V_i y m_i , ya que en el contexto de Carathéodory, reconocida la composición química de la fase i (o subsistema homogéneo i a considerar), siempre es posible determinar una función h_i tal que $t_i = h_i(p_i, V_i, m_i)$, se confirma todavía más el diagrama de Venn anterior relativo a los contenidos físicos de la termodinámica de Clausius y Carathéodory, ya que no está implementada en la termodinámica de Clausius la suposición de que siempre existe una función h_i tal que $t_i = h_i(p_i, V_i, m_i)$.

3.2. En lo relativo a la extensión de la aplicación de las ideas originarias de Clausius y Carathéodory en las extensiones de sus termodinámicas

De las ideas que aplicaron respectivamente Clausius y Carathéodory hay ya varias indicaciones detalladas en las secciones anteriores, que incluyen ciertas conclusiones que son aplicadas en las subsecciones de esta sección. Ahora bien, como elemento nuevo necesario para el estudio comparativo falta dar nuevos detalles sobre la metodología de Carathéodory en el plano epistémico-científico.

Una de las ideas subyacentes claves de la termodinámica de Carathéodory es que toda teoría científica ha de ser construida operacionalmente sin hacer referencia a concepto teórico³⁰² alguno. Este es uno de los motivos claves por el que Carathéodory no incluyó el concepto de calor (en el que está implicado el concepto de temperatura empírica, y que fue utilizado por Clausius y Gibbs), ya que al introducir el concepto de calor se intrduce implícitamente el concepto teórico de interacción intersistémica en la propia termodinámica que se construye. Es cierto que Carathéodory sí contó con el concepto de proceso de trabajo, un concepto que comúnmente se introduce aplicando la concepción teórica de interacción intersistémica (y que además se considera comúnmente como el 'reverso' del concepto de calor); sin embargo, Carathéodory introduce la magnitud de trabajo como mera función definida a partir de magnitudes determinables operacionalmente. Carathéodory podría haber introducido una función de calor en términos operacionales, pero el consideró que ello no es necesario (consideraba la función de calor como un elemento de sobredeterminación en termodinámica).

Desde un punto de vista metateórico, el intentar desarrollar operacionalmente una teoría científica garantiza en principio la inexistencia de falacias teoréticas, y es que las falacias teoréticas suelen deberse en el fondo a la introducción de hipótesis metafísicas explícitas o implícitas asociadas a conceptos teóricos. Ahora bien, tradicionalmente las teorías operacionales han tenido el problema de que su potencia predictiva es baja comparada con las teorías que introducen conceptos teóricos; sin embargo, cualquier teoría que conlleve conceptos teóricos puede ser sustituida por una teoría observacional

³⁰²El término "concepto teórico" hace referencia aquí a un concepto cuya construcción es establecida sin hacer referencia a concepciones no puramente operacionales u observacionales. Es decir, no se utiliza ahora dicho término en el sentido con que se utiliza en el contexto del estructuralismo científico. Para el significado de dicho término en el contexto del estructuralismo científico ver, por ejemplo, *Fundamentos de filosofía de la ciencia* (de Díez y Moulines). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

equivalente en lo relativo a lo constatado empíricamente (ver enunciado de Ramsey³⁰³), de manera que incluso puede ser tan potente predictivamente como la teoría sustituida aplicando un lenguaje lógico suficientemente potente (ver hipótesis de Hempel de la introducción de este ensayo). Así, la metodología operacionalista de Carathéodory no tiene en principio ninguna limitación intrínseca en relación a la de Clausius o a la de Gibbs.

3.2.1. En relación a la comparación extensión Clausius – extensión Carathéodory

La idea principal aplicada en la generación de la termodinámica de Clausius es tomar los postulados generales sobre máquinas térmicas para sustentar la construcción científica de los conceptos termodinámicos, para a continuación conformar con estos conceptos leyes termodinámicas de contenido empírico. De manera tácita, Clausius construye estos conceptos termodinámicos en base a la idea metateórica de relación de equivalencia. Ahora bien, es clave señalar que su conformación de leyes no está regida exclusivamente por el intento de determinar la evolución de los sistemas termodinámicos, si bien es cierto que esto también forma parte clave de lo que a fin de cuentas desarrolla. Así, en cierto sentido puede decirse que se aparta de la tradición subyacente de la Mecánica a pesar de que sea científica su construcción conceptual.

En líneas generales se concluye que el siguiente diagrama de Venn corresponde a la comparación entre la extensión Clausius y la extensión Carathéodory:

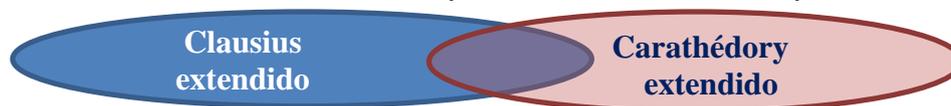


DIAGRAMA 39

3.3. Comparación Clausius-Carathéodory más allá de la perspectiva macroscópica clásica

En perspectiva relativista, las diferencias lógico-conceptuales entre la termodinámica clausiana y la de Carathéodory se manifiestan en consecuencias empíricas. El análisis comparativo-relativista de estas dos termodinámicas está expuesto en la sección 2.1.1.3. de la parte 3. De este análisis se desprende que la aplicación de que Carathéodory desarrolla de sus axiomas no puede considerarse válida en el contexto relativista, puesto que dicha aplicación tiene como premisa la propia fórmula newtoniana de trabajo.

Por otra parte, si se va a un plano más abstracto, puede considerarse, en el contexto de Carathéodory, la idea de aplicar una fórmula general de trabajo relativista, pero esto no puede asegurarse de entrada dados los análisis efectuados. De hecho, dados los análisis efectuados, no es esperable aplicar los axiomas de Carathéodory en base a una fórmula de trabajo salvo en un dominio restringido de procesos. De esto se concluye que en dicho plano de abstracción resulta que los conceptos clausianos de temperatura absoluta y entropía abarcan los conceptos de T-Carathéodory y S-Carathéodory.

En lo que respecta a los axiomas de Carathéodory propiamente dichos, puede en principio plantearse su extensión al contexto relativista más allá de la idea de trabajo como proceso asociado a desplazamientos puramente espaciales. Por ejemplo, puede considerarse la posibilidad de extender los axiomas de Carathéodory aplicando la idea de trabajo relativista como proceso \mathbb{P}_{RC} de por sí sin restringirse a procesos de puro desplazamiento espacial (ver sección 2.1.1.1.2.2. de la parte 3). Ahora bien, en tal caso cabe esperar poder establecer un camino que parta de una termodinámica clausiana con dicha concepción de trabajo, hacia dicha extensión relativista de la termodinámica de Carathéodory, que sea homólogo al camino ya expuesto con detalle que permite pasar de Clausius originario a Carathéodory originario. Así, teniendo en cuenta la sección 3.1.2. (de

³⁰³Sobre el enunciado de Ramsey, ver, por ejemplo, *Theorie und Erfahrung* (de Wolfgang Stegmüller). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

esta parte), en el contexto de tal concepción de trabajo se concluye lo siguiente en forma de diagrama de Venn:

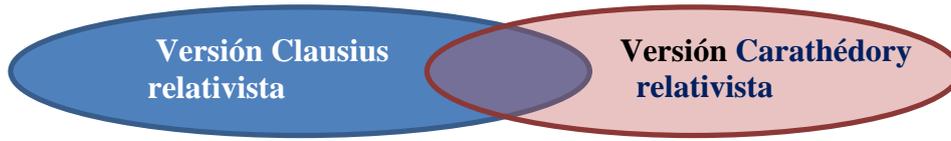


DIAGRAMA 40

La idea de Carathéodory de recurrir a la fórmula newtoniana de trabajo para aplicar sus axiomas da lugar, como ya se ha expuesto, a limitaciones inherentes para extender al contexto relativista los conceptos de T-Carathéodory y S-Carathéodory. Ocurre un problema similar en todas las otras termodinámicas que tienen conceptos construidos aplicando la fórmula newtoniana de trabajo, lo cual implica que considerando el trabajo como proceso asociado a desplazamientos puramente espaciales los conceptos termodinámico clausianos contengan a sus homólogos en estas termodinámicas construidos con la fórmula newtoniana de trabajo. Por ejemplo, las construcciones del concepto de energía termodinámica que recurren a la fórmula newtoniana de trabajo, que suelen aparecer actualmente como referencia fundamental para una introducción rigurosa a la termodinámica, como la de Truesdell y Baratha (Truesdell y Baratha 1977), deben de ser revisadas si se quieren aplicar al contexto relativista, pues tales construcciones se basan, en parte, en la fórmula clásica de trabajo. Habría que fijarse más en construcciones fundamentadas más generales que las acostumbradas. Al respecto de E , una construcción teórica más general es la de Coleman y Owen (Coleman y Owen 1986).

Por otra parte, en lo concerniente a fórmulas de transformación de Lorentz propuestas para la magnitud temperatura, hay de entrada algo similar al problema de la magnitud trabajo: se escogen fórmulas para la temperatura del contexto no relativista de la termodología o la termodinámica (según el caso) que luego se extienden al contexto relativista manteniendo una analogía formal con la inicial de entrada. Dado esto, resulta que hay varias fórmulas de transformación de Lorentz de temperatura según la escogida no relativista de temperatura, ya sea en termodología o en termodinámica. Casas-Vázquez y Jou opinan que esto es un simple reflejo de que hay varias concepciones de temperatura en el propio contexto no relativista (Casas-Vázquez y Jou 2003). Sin embargo, habría que aclarar si, con respecto a la magnitud relativista de temperatura, no haya también de por medio fórmulas relativistas que han heredado supuestos newtonianos no trasladables al contexto relativista y otras sin esos supuestos newtonianos no traspasables al contexto relativista. Esto podría explicar, al menos en parte, las diversas fórmulas de transformación de Lorentz para la misma magnitud de temperatura.

3.4. En relación a la comparación macroscópica Clausius-Carathéodory

Siguiendo un argumento similar al expuesto en relación a la comparación microscópica Clausius-Gibbs se llega a una conclusión que se expresa con el siguiente diagrama:

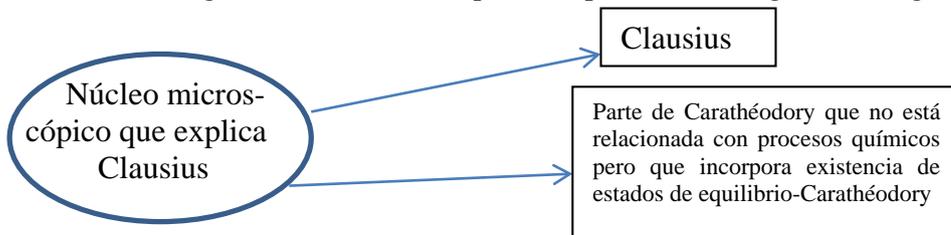
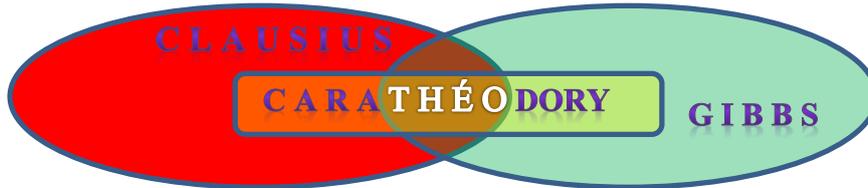


DIAGRAMA 41

4

CONCLUSIONES FINALES

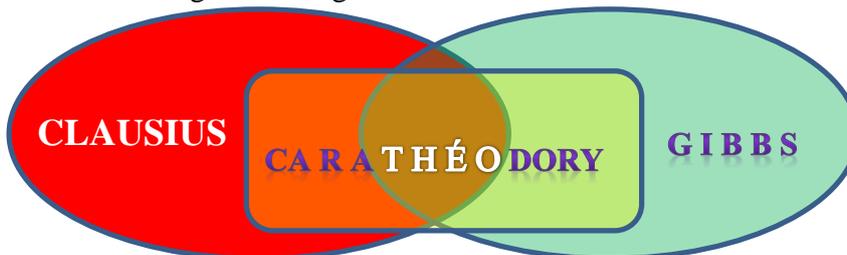
Puesto que, salvo en algo relativamente puntual que atañe a la termodinámica de Carathéodory, las concepciones y postulados propiamente termodinámicos de Clausius incluirían los propiamente termodinámicos de Gibbs y Carathéodory si no fuera porque Clausius ni incluyó la idea de equilibrio termodinámico -que sí incluyó tanto Gibbs como Carathéodory (Carathéodory de manera diferente a la Gibbs)- ni la idea de ‘acción química’ (que sí incluyeron implícitamente Gibbs y Carathéodory), es el siguiente el diagrama de Venn que representa *grosso modo* las relaciones de contenido físico entre las 3 termodinámicas (como está argumentado en la memoria):

**DIAGRAMA 42**

Pero si además consideramos que para llegar al axioma 1 de Carathéodory, desde Clausius, se ha de suponer que la temperatura empírica t_i es siempre un parámetro en función de p_i , V_i y m_i , ya que en el contexto de Carathéodory, conocida la composición química de la fase i (o subsistema homogéneo i a considerar), siempre es posible determinar una función h_i tal que $t_i = h_i(p_i, V_i, m_i)$, entonces se ha de realizar una modificación en el anterior diagrama de Venn, puesto que dicha hipótesis no está presente ni en la termodinámica de Clausius ni en la termodinámica de Gibbs. Así, se pasa al siguiente diagrama de Venn relativo a la comparación entre los contenidos físicos de las termodinámicas históricamente fundamentales:

**DIAGRAMA 43**

Respecta a la comparación clásica de las extensiones de las tres termodinámicas a considerar más allá de los ámbitos para los que fueron pensadas, la conclusión general es que la extensión correspondiente de la termodinámica de Clausius acapara más dominio empírico que el de las extensiones de las otras dos. Por tanto, el diagrama de Venn correspondiente es, en cuanto a relaciones, equivalente al anterior. Para representar esto y para representar que la extensión de la termodinámica de Clausius es mayor que la de las otras, se establece el siguiente diagrama de Venn:

**DIAGRAMA 44**

Puesto que las conclusiones anteriores siguen siendo válidas incluso en las perspectivas macroscópicas no tradicionales, al estimarse que éstas no afectan fundamentalmente a las ideas principales de Clausius y Gibbs, y restringen más la validez de Carathéodory, entonces, *grosso modo*, el diagrama de Venn sigue siendo el mismo.

Ahora bien, en el plano de las metodologías más fundamentales desde el punto de vista epistémico-científico (o sea, en el plano de las ideas más abstractas implicadas en las termodinámicas dadas), es argumentable que puede llegarse igual de lejos (en lo macroscópico) tanto con la metodología de Carathéodory como con la de Gibbs.

Tanto Carathéodory como Gibbs parten de parametrizaciones con las que se pueden caracterizar estados de equilibrio, pero uno (Carathéodory) no emplea ningún concepto teórico de partida, mientras que Gibbs sí (Gibbs emplea como magnitud primitiva la entropía y considera implícitamente el calor para establecer la energía E como magnitud primitiva). Ahora bien, dado lo expuesto al principio de la sección 3.2., haciendo referencia al enunciado de Ramsey y a la hipótesis de Hempel, es en principio lícito concluir que con una metodología operacionalista puede llegarse a las mismas conclusiones que con la metodología de Gibbs, tomando como punto de partida la parametrización de Carathéodory aunque construyendo subsiguientemente una más potente mediante la metodología operacionalista del propio Carathéodory.

Respecto a la comparación relativista, si nos atenemos a la idea de trabajo correspondiente a desplazamientos puramente espaciales, nos encontramos con que el conjunto de ideas aplicadas estableciendo la termodinámica de Clausius es más válido que el de las aplicadas tanto para la termodinámica de Gibbs como para la de Carathéodory. Esta circunstancia se debe a que tanto la termodinámica de Gibbs como la de Carathéodory dependen sustancialmente de la fórmula newtoniana de trabajo. Ahora bien, si nos atenemos a la idea de trabajo como proceso \mathbb{P}_{RC} de por sí en el ámbito del Espaciotiempo, en principio puede realizarse lo siguiente: a) una construcción C^* afín a la clausiana no relativista; b) un camino que lleve desde una termodinámica clausiana C^* relativista a una termodinámica relativista G^* basada en la idea de Gibbs de estado natural de equilibrio tomando trabajo como proceso \mathbb{P}_{RC} de por sí en el ámbito del Espaciotiempo; c) un camino desde una termodinámica clausiana relativista a una termodinámica Ca^* relativista con la idea de proceso cuasiestático-Carathéodory tomando trabajo como proceso \mathbb{P}_{RC} de por sí en el ámbito del Espaciotiempo.

No se han observado motivos para pensar que la versión termodinámica relativista C^* tendría, salvo en un tema puntual sobre la versión relativista Ca^* de Carathéodory, unas concepciones y postulados termodinámicos que incluirían las termodinámicas de G^* y C^* respectivamente de Gibbs y Carathéodory si no fuera porque dicha versión relativista C^* de Clausius ni incluye la idea de equilibrio termodinámico (que sí incluye la relativista de Gibbs) ni la idea de 'acción química' (que sí incluyen implícitamente las versiones relativistas de Gibbs y Carathéodory). Esto se debe a que la teoría de la relatividad atañe a cuestiones relacionadas con la Mecánica (afecta al concepto de trabajo pero atañe poco a las cuestiones epistémicas por las que un observador observa procesos $\neg \mathbb{P}_{RC}$ de por sí). Por tanto, este es el diagrama de Venn comparativo relativista, aplicando una idea de trabajo como proceso \mathbb{P}_{RC} de por sí en el Espaciotiempo:

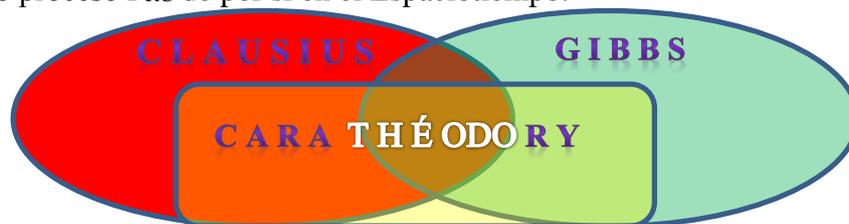
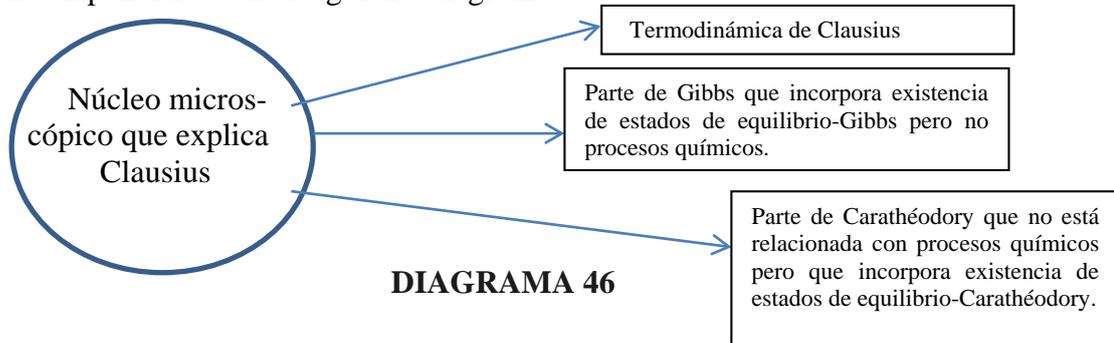


DIAGRAMA 45

En lo que respecta al análisis comparativo de las tres termodinámicas históricamente fundamentales desde el punto de vista microscópico, dados los análisis efectuados desde el punto de vista microscópico, se considera que el mismo núcleo de ideas que permite la explicación microscópica de la termodinámica de Clausius también permite la explicación microscópica de parte de la termodinámica de Gibbs (la que concierne a la existencia de estados de equilibrio-Gibbs sin considerar los parámetros químicos); esto es resultado, en realidad, de una pseudoducción, y es que el tema al respecto sigue abierto. Y este mismo núcleo también permite la explicación microscópica de la termodinámica de Carathéodory de los procesos cuasiestáticos restringida al campo de los parámetros no químicos. Es destacable que la existencia de ‘acciones químicas’ macroscópicas no puede deducirse de los postulados microscópicos que justifican la termodinámica clausiana.

No obstante, en la perspectiva macroscópica no es posible vislumbrar una relación lógico-deductiva entre los postulados de Clausius y los de Gibbs que hay en torno a la idea de equilibrio termodinámico, ni tampoco con respecto a la parte de la termodinámica de Carathéodory asociada a las ideas de proceso cuasiestático y a la de acción química. Como se ha visto en los análisis efectuados, para pasar de una termodinámica clausiana a una de las otras dos hace falta añadir/eliminar postulados, así como restringir/ampliar conceptos). . Las relaciones lógicas entre las tres termodinámicas desde el punto de vista microscópico pueden compendiarse con el siguiente diagrama:



Esto es, la explicación microscópica de la termodinámica de Clausius conlleva una serie de postulados microscópicos desde los que puede a su vez deducirse los postulados de Gibbs en torno a la idea de equilibrio termodinámico (en realidad habría que hablar de pseudoducción, y es que el tema al respecto sigue abierto). Sin embargo, dada la concepción aquí aplicada de contenido físico no hay novedades en cuanto a las relaciones entre sendos contenidos físicos de las tres termodinámicas, pues el contenido físico de las tres termodinámicas históricamente fundamentales atañe exclusivamente al ámbito de lo macroscópico de por sí.

PARTE 5

APÉNDICES

1

APÉNDICE CLASIFICATORIO DE TERMODINÁMICAS

Dado el carácter metateórico de este proyecto, el ‘estudio de campo’ ha consistido precisamente en recopilar las termodinámicas que directa o indirectamente están relacionados con las termodinámicas históricamente fundamentales, señalando explícitamente tanto sus respectivos axiomas (o principios) como los conceptos implicados en los mismos.

Se han expuesto con bastante detalle la 2ª etapa clausiana (imprescindible en la recopilación por ser la termodinámica de referencia principal), la termodinámica de Gibbs, la de Carathéodory, sin olvidar otras termodinámicas claves en el estudio metateórico de la red de termodinámicas, como son la de Owen (por suponer una profundización en la metrización de E y S), la denominada termodinámica racional, más otras que también son de interés en relación a los objetivos planteados.

El volumen actual de termodinámicas es realmente considerable, a causa de las diferentes extensiones de las termodinámicas fundamentales, sus adaptaciones a todo tipo de ámbitos macroscópicos, replanteamiento varios de la Termodinámica, y avances notables en termodinámica de procesos irreversibles desde finales de la década de 1951. En definitiva, es ingente el conjunto de todas las termodinámicas y todas las teorías de fenómenos macroscópicos. La red de termodinámicas es ciertamente exuberantemente barroca, y lo es acentuadamente respecto a las otras áreas de la Física.

La magnitud del volumen del conjunto de termodinámicas ha conllevado que para el ‘estudio de campo’ se haya necesitado elaborar mapas de la red actual de termodinámicas, lo cual ha desembocado a fin de cuentas en la confección de clasificaciones de termodinámicas de la red, y esto se ha realizado en base a las principales concepciones implicadas en la termodinámicas fundamentales, que son las de energía E y la de entropía S .

Para su examen se ha seguido necesariamente un orden, pero el volumen desmesurado de la red de termodinámicas ha dado lugar a que el conjunto de todas las termodinámicas que aparecen indicadas en este apéndice no sea completo, aunque, de todas maneras, sea representativo. El orden en que se han ido analizando las termodinámicas aproximadamente corresponde con la ordenación según la cual la 1ª es la de mayor divulgación entre la comunidad científica o filosófica y, la última, la de menor divulgación entre la misma.

Ahora bien, también se ha puesto cierto empeño en buscar aquellas termodinámicas que llenen los huecos de la clasificación termodinámica establecida finalmente (de manera similar a como se fueron llenando los huecos de la histórica tabla periódica de Mendeleev).

Dado que las conclusiones finales de este apéndice han de servir para formarse una idea objetiva de la red de termodinámicas, aprehender este apéndice clasificatorio debería en principio servir para apreciar mejor el valor intrínseco de cada una como elemento de la totalidad. Y dado que las termodinámicas están conectadas entre sí, aprehender una termodinámica ha de servir necesariamente para aprehender algo las demás.

1.1. Sobre el planteamiento general de clasificación de termodinámicas

La aplicación del planteamiento general de clasificación de termodinámicas se ha iniciado con una serie de clasificaciones establecidas en función de las diferentes concepciones de E que han influido en el ámbito científico. Después de estas clasificaciones energéticas se siguió con un análisis de las relaciones entre los diferentes conceptos energéticos, ya que, como cabe esperar, hay conexiones entre ellos. Seguidamente, se elaboró una clasificación entrópica, para luego pasar a relacionar los diferentes conceptos asociados a las diferentes acepciones de la palabra ‘entropía’.

Finalmente, se ultimó la labor clasificatoria con una clasificación resultado de superponer la clasificación energética con la entrópica.

1.1.1 Prolegómenos para introducir un criterio clasificatorio

Dada la naturaleza del proyecto desarrollado, la clasificación de las termodinámicas recopiladas ha de ‘obedecer’ a los diferentes contenidos físicos de las mismas, de la misma manera que obedecería a los contenidos físicos una clasificación de las mecánicas por si son clásicas, especial-relativistas, general-relativistas, etc.

Ahora bien, si una clasificación de termodinámicas ha de obedecer a los contenidos físicos de las mismas, a la hora de comparar dos a dos las termodinámicas de la red habrá que considerar que existe una diferencia fundamental entre los casos en que se puedan identificar por completo los conceptos de una termodinámica empleando los de otra, por una parte, y los casos en que ello no es posible, por otra. Esto induce a pensar que si para un par dado de termodinámicas no se puede realizar, en relación a los conceptos de una de las dos, un sistema completo y lícito de identificaciones de los mismos empleando los de la otra, las dos termodinámicas dadas no podrán pertenecer a la misma familia de la clasificación a generar.

Tal criterio clasificatorio sugerido es coherente con el objetivo principal del proyecto, pues al estar íntimamente ligado a la cuestión del análisis de los conceptos físicos, resulta que también está íntimamente ligado al análisis de los contenidos físicos de las termodinámicas. Así, estableciendo la clasificación en función del criterio esbozado se consigue poner orden en el conjunto de las termodinámicas recopiladas avanzando a su vez en el cumplimiento del objetivo principal.

Para justificarme más en lo dicho añadiré que, en mi opinión, las diferencias fundamentales que hay entre las diferentes mecánicas establecidas son las que hay entre sus diferentes juegos de conceptos.

En definitiva, el planteamiento para iniciar una clasificación de termodinámicas se basa en el criterio de que dos termodinámicas sean consideradas de la misma familia si conllevan juegos similares de conceptos (considerando aquí que dos juegos de conceptos serán similares si cada concepto es intercambiable con otro, o una combinación de otros, del otro conjunto de conceptos).

Dado que hay diferencias esenciales entre los respectivos juegos de conceptos de la mecánica clásica, la mecánica relativista y la mecánica cuántica (por no indicar más mecánicas), de entrada pueden clasificarse las termodinámicas recopiladas en función de la mecánica que tengan asociada (recuérdese que cada termodinámica está inherente ligada a un tipo de mecánica, pues es inherente a las termodinámicas el concepto mecánico de trabajo, y algo similar ocurre con las físicas estadísticas). Por tanto, se está ya en condiciones de establecer una primera clasificación de las formulaciones termodinámicas que se denominará aquí clasificación I:

0. Termodinámicas en donde no hay referencia alguna a una determinada mecánica
1. Termodinámicas mecánico-clásicas
2. Termodinámicas mecánico-relativistas
3. Termodinámicas mecánico-cuánticas.
4. Termodinámicas mecánico-cuántico-relativistas

Sin embargo, del conjunto de termodinámicas recopiladas no se puede decir ni que haya termodinámicas mecánico-cuánticas ni termodinámicas mecánico-cuántico-relativistas, y de hecho no hay noticia alguna de termodinámicas mecánico-cuánticas o de termodinámicas mecánico-cuántico-relativistas; aunque, no obstante, sí que hay constancia de físicas estadísticas mecánico-cuánticas o incluso de físicas estadísticas mecánico-cuántico-relativistas. El que *de facto* no haya termodinámicas mecánico-cuánticas o mecánico-cuántico-relativistas es natural en sí, ya que la mecánica cuántica está ligada

inherentemente a los cuerpos microscópicos, resultando un asunto puramente teórico (al menos por el momento) el hablar de determinación experimental macroscópica de funciones de onda de cuerpos macroscópicos.

Como cabe esperar, no hay termodinámicas que no hagan referencia alguna, explícita o implícita, a una mecánica determinada. Ahora bien, se ha de considerar al respecto que hay varias mecánicas clásicas, aunque interrelacionadas a través del concepto mecánico de energía, concepto que está implicado en el de energía termodinámica.

Precisiones sobre el método utilizado de comparación de conceptos de diferentes termodinámicas

Lo de que se pueda intercambiar conceptos se ha de precisar más como elemento para establecer metódicamente una clasificación, por lo que, finalmente, he optado por basar el establecimiento de la clasificación en un método comparativo para conceptos que sí está en un estado de suficiente precisión, y que, a su vez, es coherente con la inspiración del planteamiento comentado antes. El método en cuestión, que es un método que se utiliza para averiguar si dos conceptos de diferentes teorías no son intercambiables o bien potencialmente intercambiables, se basa en un análisis de errores categoriales complementado por un análisis comparativo de las cuestiones filosóficas respectivamente implicadas en los dos conceptos. La idea motriz del método es que si dos conceptos pertenecen a categorías diferentes es imposible que sean intercambiables, considerando también que si son substancialmente diferentes las problemáticas filosóficas respectivamente asociadas a dos conceptos, es imposible que sean intercambiables.

Si la comparación de dos conceptos pasa la prueba de dicho método, los dos conceptos en liza se considerarán de la misma familia y potencialmente intercambiables.

Para averiguar si dos conceptos pertenecen a dos categorías diferentes se utiliza un análisis basado en el concepto de error de categorías (o error categorial). Antes de presentar este análisis, se presentan unas consideraciones previas.

Sea una serie de palabras con un significado establecido. Aquí se considerará que una oración constituida por palabras de la serie carece de sentido si, en atención a los significados empleados, la oración no puede significar nada en ningún contexto. En el caso de oraciones declarativas, que es el que en principio cabe considerar aquí, lo anterior supone que una oración sin sentido será aquella tal que, en función del significado de sus palabras, su preferencia no pueda constituir en ningún contexto un enunciado con determinado y preciso valor de verdad. Creo que esta concepción de oración sin sentido no se puede considerar algo especialmente anómalo en el ámbito de la filosofía del lenguaje. Ejemplificando, hay oraciones como “A la Matemática no le gusta limpiar los platos” o “Rusia es culpable” que carecen de sentido, a no ser que se cambien los significados convencionales de las palabras que las componen (lo cual es un recurso empleado en los discursos literarios para producir belleza, o para invocar algo inefable, si no es simple consecuencia de malsana retórica). Al construir oraciones tales se comete lo que se denomina error de categorías. El origen de tales sinsentidos está en pretender formar ideas con conceptos que entre ellos no pueden conformar idea alguna. Por ejemplo, no es posible que se conforme una proposición combinando el concepto de ladrillo con algún elemento gramatical.

Si se intentara formar una idea con dos conceptos, de dos teorías diferentes, que no tuvieran nada que ver entre sí, cualquier oración que se intentara formar a partir de dichos conceptos no podría tener sentido. Si, por el contrario, dichos conceptos tuvieran algo que ver, a pesar de pertenecer a teorías diferentes, sería posible en principio conformar una oración con ellos que tuviera sentido. Más formalmente: sea O_{t_i} una oración de una proposición asociada a una teoría Te_1 que contiene el término t_1^j correspondiente a un

concepto de Te_1 ; si se substituye t_1^j por un término t_2^i correspondiente a un concepto de una teoría Te_2 (diferente diferente a Te_1), resultará una oración $O_{t_1^j t_2^i}$. La oración $O_{t_1^j t_2^i}$ resultante puede que tenga sentido o puede que no.

Si $O_{t_1^j t_2^i}$ careciera de sentido, nos encontraríamos con error de categorías, por lo que seguro que t_1^j no puede ser intercambiable con t_2^i ; si en tal caso t_2^i fuera un término igual a t_1^j , se trataría de un caso de ‘un mismo collar para dos perros diferentes’ (o conceptos diferentes). Por ejemplo, no significa lo mismo el término “entropía” en una formulación termodinámica que en una formulación físico-estadística, por lo que “entropía” sería en tal caso un mismo collar para dos perros (o más) diferentes; por otra parte, no significa lo mismo el término “energía” en la formulación de Ostwald que en la formulación de Buchdahl, siendo “energía” otro collar que es el mismo para diferentes perros.

Ahora bien, si una oración $O_{t_1^j t_2^i}$ tuviese sentido, podría plantearse seguidamente la posibilidad de que t_1^j sea intercambiable con t_2^i (en lo relativo a los significados respectivamente invocados); si así fuera, y efectivamente se cumpliera $t_1^j \neq t_2^i$, nos encontraríamos con ‘dos collares diferentes para un mismo perro’ (es decir, para un mismo concepto). Un ejemplo de dos collares para un mismo perro corresponde al par (“pared”, “frontera”): “pared” es un término de las formulaciones de Callen que prácticamente significa lo mismo que el término “frontera” en la formulación de Buchdahl.

El método aplicado de errores categoriales se basa precisamente en la construcción y análisis de tales oraciones $O_{t_1^j t_2^i}$ para averiguar si tienen o no tienen sentido. Antes de continuar es necesario profundizar más en lo que se ha de realizar para averiguar si una oración obtenida mediante tal método tiene sentido o no. Para poder decir si una oración carece o no de sentido es necesario tener claro el significado de cada uno de sus términos. ¿Qué se ha de hacer, por ejemplo, si la oración obtenida por el método del error categorial se compone de términos cuyo significado se desconoce (asunto que ocurre sobre todo cuando hay presentes términos primitivos de una teoría “nueva” cuyo contenido poco o nada asumido está)?

Los autores de teorías realizan, en principio, al menos dos tipos de declaraciones: las declaraciones que describen la teoría (presentación de los axiomas, de los términos primitivos, etc.) y las declaraciones sobre la aplicación de la teoría (o conexión de la teoría con el campo empírico-observacional, e incluso con el campo metafísico-ontológico). Para saber si una oración $O_{t_1^j t_2^i}$ dada tiene sentido no basta con acudir a lo que ésta dice en relación a la teoría dada en sí, es necesario considerar también otras oraciones como, por ejemplo, las correspondientes a la aplicación de la teoría, que son oraciones que combinan términos teóricos con términos no teóricos (o, si se prefiere, relativamente “observacionales”) o bien términos “metafísicos”. Estas oraciones relativas a la aplicación de la teoría dada contendrán en principio palabras de significado al menos relativamente conocido, y si no, se acude subsiguientemente a oraciones relativas a la aplicación de la teoría en la que estén implicadas las palabras asociadas a las aplicaciones de la teoría inicialmente considerada; si no se conocen los significados, se vuelve con lo mismo, y así una y otra vez hasta llegar al conocimiento de las palabras que surjan. Las palabras surjidas cuyo significado sí se conozca son precisamente las que se han de considerar cuando se desconoce el significado de términos de $O_{t_1^j t_2^i}$.

La combinación de oraciones asociadas a $O_{t_1^j t_2^i}$, que sean relativas a la aplicación de la teoría dada, con la propia oración $O_{t_1^j t_2^i}$ puede resultar un conjunto inconsistente de oraciones. Si dicho conjunto resulta ser inconsistente, la oración $O_{t_1^j t_2^i}$ analizada será una oración sin sentido.

Se ha de aclarar que las afirmaciones relativas a la aplicación de la teoría puede que no tengan términos primitivos, sino sólo términos derivados; esto será habitual en teorías de inspiración formalista. En dichos casos se ha de procurar $O_{t_1^j t_2^i}$ de sentido a analizar se transforme en otra que contenga sólo terminos derivados que figuren en las afirmaciones relativas a la aplicación de la teoría. Sin embargo, en determinadas teorías, como ocurre con las de inspiración operacionalista, son los términos primitivos los que tienen de entrada un significado explícito. En tales casos la oración $O_{t_1^j t_2^i}$ ha de transformarse en otra que contenga dichos términos primitivos.

1.1.2 Exposición formal del criterio clasificatorio aplicado

Considerando las precisiones establecidas anteriormente, el método a aplicar basado en la idea de error categorial puede exponerse formalmente de la siguiente manera:

Sean $a_1^1, a_1^2, a_1^3, \dots$ los términos que aparecen en el conjunto de las declaraciones relativas a las aplicaciones de una teoría Te_1 (o bien de las aplicaciones de ciertas teorías inicialmente conocidas y asociadas a las aplicaciones de Te_1); sean $a_2^1, a_2^2, a_2^3, \dots$ los términos de teoría Te_2 que aparecen en las declaraciones acerca de la aplicación de la teoría Te_2 (o bien de las aplicaciones de ciertas teorías inicialmente conocidas y asociadas a las aplicaciones de Te_2); sea el conjunto $\{t_1^1, t_1^2, t_1^3, \dots\}$ completo de términos de Te_1 ; sea el conjunto $\{t_2^1, t_2^2, t_2^3, \dots\}$ completo de términos de Te_2 ; sean f_1, g_1, h_1, \dots funtores, predicados, relatores, etc., es decir, ligadores l_1 con los que se construyen oraciones estrictamente asociadas a Te_1 . Sea una oración l_1 construida con un subconjunto de la serie de términos $\{t_1^1, t_1^2, t_1^3, \dots\}$ y que contiene el término t_1^j . Si se substituye t_1^j por un término t_2^i de la teoría Te_2 , entonces se obtendrá la oración $O_{t_1^j t_2^i} = l_1(\dots, t_1^m, \dots, t_2^i, \dots)$. Seguidamente, se realiza la operación consistente en expresar cada uno de los términos de $l_1(\dots, t_1^m, \dots, t_2^i, \dots)$ por medio de las pertinentes funciones determinadas con términos del conjunto $\{a_1^1, a_1^2, a_1^3, \dots, a_2^1, a_2^2, a_2^3, \dots\}$, para obtener entonces una expresión del tipo $l_1(\dots, a_1^k, \dots, a_2^l, \dots)$ lista para ser objeto de análisis de sentido.

A continuación sigue la explicación de un procedimiento Q para determinar si los términos de dos teorías son o no son potencialmente intercambiables mediante una serie de correspondencias que vengan al caso. Este procedimiento Q se basa a su vez en un procedimiento P por el que se determina si dos términos dados t_1^j, t_2^i son o no son potencialmente intercambiables. Así, previamente a la explicación de Q se explica P :

Sea un término t_1^j y un término t_2^i de una teoría Te_2 del que todavía se desconoce si es o no es potencialmente intercambiable con un término t_1^j de una teoría Te_1 . Denomínese $Subsg(t_1^j, t_2^i)$ al resultado de substituir el término t_1^j de Te_1 por el t_2^i de Te_2 exactamente en todas las oraciones posibles pertinentes con Te_1 en donde esté presente t_1^j . Si existe al menos una oración del resultado $Subsg(t_1^j, t_2^i)$ que sea oración sin sentido, es que lo que exprese t_1^j y lo que exprese t_2^i no conllevarán nada que ver entre sí; si, por el contrario, se puede confirmar que toda oración de $Subsg(t_1^j, t_2^i)$ es una oración con sentido, cabe pensar

en la posibilidad de que t_1^j y t_2^i expresen respectivamente el mismo concepto. La constatación de dicha posibilidad comporta reforzarla realizando nuevos análisis sobre la comparación de t_1^j y t_2^i . Para establecer nuevos análisis, una posibilidad a materializar es comparar el carácter de las cuestiones filosóficas implicadas en el concepto denotado con el término t_1^j y el carácter de las cuestiones filosóficas implicadas en el concepto denotado con el término t_2^i . Si hay diferencias claras entre los respectivos caracteres de las cuestiones filosóficas asociadas por separado a los términos dados, se podría decir que los conceptos respectivos realmente no son potencialmente intercambiables; pero si resulta finalmente que no hay diferencias filosóficas se considerará que el término t_1^j dado de Te_1 es potencialmente intercambiable con t_2^i de Te_2 . Después de realizar todas estas constataciones se han de anular todas las substituciones realizadas, antes de volver a aplicar nuevamente el procedimiento P (esto es, se considera que el procedimiento P se ha de aplicar reiteradamente).

Procedimiento Q : en general, si mediante el procedimiento P se encuentra para un término t_1^j un t_2^i que sea potencialmente intercambiable con él, se pasa a buscar mediante P un t_2^k potencialmente intercambiable para t_1^{j+1} ; pero si no se consigue ello para algún t_1^l es que el conjunto de los términos de Te_1 no es potencialmente intercambiable con el de Te_2 .

Si todos los términos de Te_1 son potencialmente intercambiables con los de Te_2 , o viceversa, entonces se podrá decir lo siguiente:

a) las dos teorías Te_1 y Te_2 son de la misma familia; b) se constata con más aproximación la posibilidad de que las formulaciones Te_1 y Te_2 sean intercambiables, con lo que sería pertinente pasar a una segunda fase consistente, precisamente, en averiguar si las dos teorías Te_1 y Te_2 son totalmente intercambiables.

Con esto último queda finalizada la explicación del método clasificatorio.

Respecto a todo lo anterior de esta sección de apéndice, se considera implícitamente que se puede conocer algo sobre a lo que se refiere cada uno de los términos de la formulación de una teoría, pues de lo contrario sería imposible realizar cualquier indagación de las introducidas como objetivos de este ensayo.

Una de las ventajas del procedimiento expuesto es, a mi juicio, que es perfectamente formalizable, por tanto, algoritmizable, y, por tanto, susceptible de ser efectuado con asistencia informática por ordenador. Por tanto, a mi juicio todo lo referente al análisis comparativo interteórico de conceptos es susceptible de ser informatizado.

En el caso de que los términos de dos teorías fueran completamente intercambiables habría que considerar a continuación si lo son las dos teorías a considerar. Para ello se ha de comprobar si los axiomas de Te_2 se pueden deducir de los de Te_1 tras haber substituido los términos de los axiomas de Te_2 por los términos, o combinaciones de términos, correspondientes de Te_1 , y si los axiomas de Te_1 se pueden deducir de los de Te_2 tras haber substituido los términos de los de Te_1 por los términos, o combinaciones de términos, correspondientes de Te_2 .

1.1.3. Más precisiones relativas a clasificar las teorías en familias.

Como ya se ha sugerido, la metódica precisada servirá para determinar familias de termodinámicas. Como ya se ha expuesto, la clasificación de termodinámicas resultará aquí de aplicar el criterio según el cual dos termodinámicas son de una misma familia si son “potencialmente intercambiables” los respectivos conjuntos asociados de conceptos.

En principio podría optarse como criterio clasificatorio por determinar que dos teorías son de la misma familia si todos los términos de una pueden definirse en función de la otra, y viceversa. Sin embargo, este criterio adolece de defectos teóricos si se pretende

establecer una clasificación acorde con el objetivo de abordar una comparación interteórica basada en los contenidos físicos de las termodinámicas. En efecto, según tal criterio, ¿pueden considerarse de la misma familia una extensión definicional de una teoría mecánico-estadística dada, por una parte, y la correspondiente termodinámica, por otra!, esto es, según tal criterio una termodinámica y una mecánica estadística podrían estar en la misma familia. Véase la explicación del motivo de ello.

Para un par formado por una termodinámica y la mecánica estadística que le corresponda, siempre se puede presentar una correspondencia interteórica, en base al establecimiento de una analogía funcional, entre los conceptos de la termodinámica y los conceptos de la mecánica estadística. Pero, dado que toda correspondencia entre dos términos puede considerarse una definición, correspondencias como la anterior entre conceptos se pueden interpretar, según el susodicho criterio, como sistemas de términos intercambiables, con lo que un término termodinámico podría ser intercambiado por una combinación de términos mecánico-estadísticos. Así, el susodicho criterio no puede ser satisfactorio para una clasificación que atienda a contenidos físicos, porque la Termodinámica y la mecánica estadística están respectivamente establecidas para sistemas físicos esencialmente diferentes, a pesar de los paralelismos directos que presentan.

En contrapartida, por el criterio basado en el análisis de sentido tanto la Termodinámica como la Mecánica Estadística quedan claramente en familias diferentes, en consonancia con el hecho de que ambas presentan diferencias substanciales de contenido físico, tal y como cabe esperar de entrada. Ahora bien, es destacable que el que sean substancialmente diferentes en cuanto a contenido físico no implica en absoluto que no pueda haber una reducción de una a la otra (en concreto, una reducción de la termodinámica a la mecánica estadística).

Sklar³⁰⁴ mismo indicó el camino para comenzar a averiguar si el contenido de una teoría es sustancialmente diferente al de otra. Él comentó que si el significado de un término consiste en su uso, para que un término común a dos teorías tenga exactamente el mismo significado es necesario que sean las mismas en ambas teorías las oraciones en donde el mismo esté implicado; así, “entropía” no puede significar lo mismo en Termodinámica que en Física estadística, porque el conjunto de las oraciones termodinámicas en donde está “entropía” no es igual al conjunto de oraciones físicoestadísticas en donde está “entropía”. Esto implica que para poder decir que una teoría se reduce estrictamente a otra sólo las oraciones con términos diferentes en ambas pueden ser diferentes.

Otros comentarios de Sklar³⁰⁵ acerca de lo mismo se refieren a los casos en que las dos formulaciones consideradas no contienen ningún término común y no hay atisbos de existencia de términos referidos a lo mismo (como ocurre en el caso del Electromagnetismo frente a la Óptica). Esto sería el caso si para la Termodinámica y la Física Estadística se eliminaran los términos comunes a ambas. Una de las concepciones que Sklar aplica para discutir la comparación entre dos teorías es la que propuso E. Nagel: la de las *leyes puente*.

1.2. Clasificación energética de las formulaciones termodinámicas

Para establecer la clasificación que se presenta en este apartado se ha aplicado el método que se basa en el concepto de error de categorías (explicado en la sección anterior) y el examen comparativo de las cuestiones filosófico-conceptuales.

³⁰⁴Sklar, Lawrence, *Physics and chance. Philosophical issues in the foundations of statistical mechanics*, Cambridge University Press, 1998 (ver páginas 336 y 337).

³⁰⁵Sklar, Lawrence, *Physics and chance. Philosophical issues in the foundations of statistical mechanics*, Cambridge University Press, 1998. (Ver páginas 337 y 338).

Se introducen en esta sección dos clasificaciones “energéticas” de las termodinámicas. Estas clasificaciones se basan de entrada en las diferentes acepciones que se han acumulado para la palabra ‘energía’. Una parte importante de estas acepciones ya se conocían por ciertas explicaciones, ya sean de carácter diacrónico o sincrónico, de la bibliografía existente; sin embargo, con los análisis realizados en este proyecto se han sacado a la luz acepciones que estaban implícitas y también se ha entrado en nuevos detalles sobre las acepciones ya explicadas en la bibliografía.

1.2.1. Las clasificaciones energéticas resultantes de la aplicación del método del error de categorías.

Aplicando el método del error categorial se han constituido dos clasificaciones energéticas. Ambas clasificaciones son superponibles. La 1ª clasificación ‘energética’ (y 2ª clasificación de las establecidas en conjunto), divide las formulaciones termodinámicas en aquellas en que el término “energía” se refiere a algo que se transfiere y en aquellas formulaciones en donde ello no es así.

De la misma manera con que se habla de transferencias de materia de un cuerpo a otro o de un sitio a otro, puede hablarse de energía transferida sin más cuando en su concepción puede ésta considerarse como algo presente en los cuerpos dados o en las regiones espaciales consideradas. En tal contexto conceptual también se habla de cantidad de energía, de la misma manera con que se habla de cantidad de materia. Por tanto, cuando la energía no sea estrictamente una magnitud, se ha de distinguir entre energía misma y cantidad de energía, de la misma manera en que se distingue entre materia y cantidad de materia.

La 2ª clasificación energética que se ha considerado (y 3ª clasificación de las establecidas en conjunto) consta de más elementos:

2ª clasificación energética:

1er nivel clasificatorio:

- 1. Termodinámicas donde “energía” indica un tipo de capacidad.**
- 2. Termodinámicas donde “energía” indica la sustancia original del Cosmos.**
- 3. Termodinámicas donde “energía” indica pseudosustancia³⁰⁶ original del Cosmos.**
- 4. Termodinámicas donde el término energía indica la sustancia original propia de los procesos termodinámicos.**
- 5. Termodinámicas donde el término energía indica un tipo de función-magnitud.**
- 6. Termodinámicas donde no hay referencia explícita a un concepto energético**

2º nivel clasificatorio:

Sólo en el grupo 5 del 1er nivel clasificatorio hay, para esta clasificación, nuevas distinciones:

- 5.1 Termodinámicas donde la energía es una función-magnitud cuyos valores señalan respectivamente clases cocientes de procesos relacionados por una determinada relación de equivalencia empírica.
- 5.2 Termodinámicas donde la energía se concibe como la magnitud cuya derivada temporal es la ‘magnitud-fuerza’ de la termodinámica.
- 5.3 Formulaciones en donde la energía es una función-magnitud de estado o de clases de equivalencia de estados.
- 5.4. Formulaciones en donde la energía es una magnitud termodinámica conservativa.
- 5.5 Formulaciones en donde la energía se concibe como la magnitud termodinámica asociada a cantidades de entidad propia (o independiente).

3er nivel clasificatorio:

Sólo en el punto 5.3 anterior hay, para esta clasificación, nuevas distinciones:

³⁰⁶Más adelante queda aclarado qué significa el término “pseudosustancia”.

5.3.1 Termodinámicas en donde la energía se concibe como una función-magnitud de estado específicamente termodinámica, conllevando una serie de propiedades no interpretadas que la caracterizan de por sí..

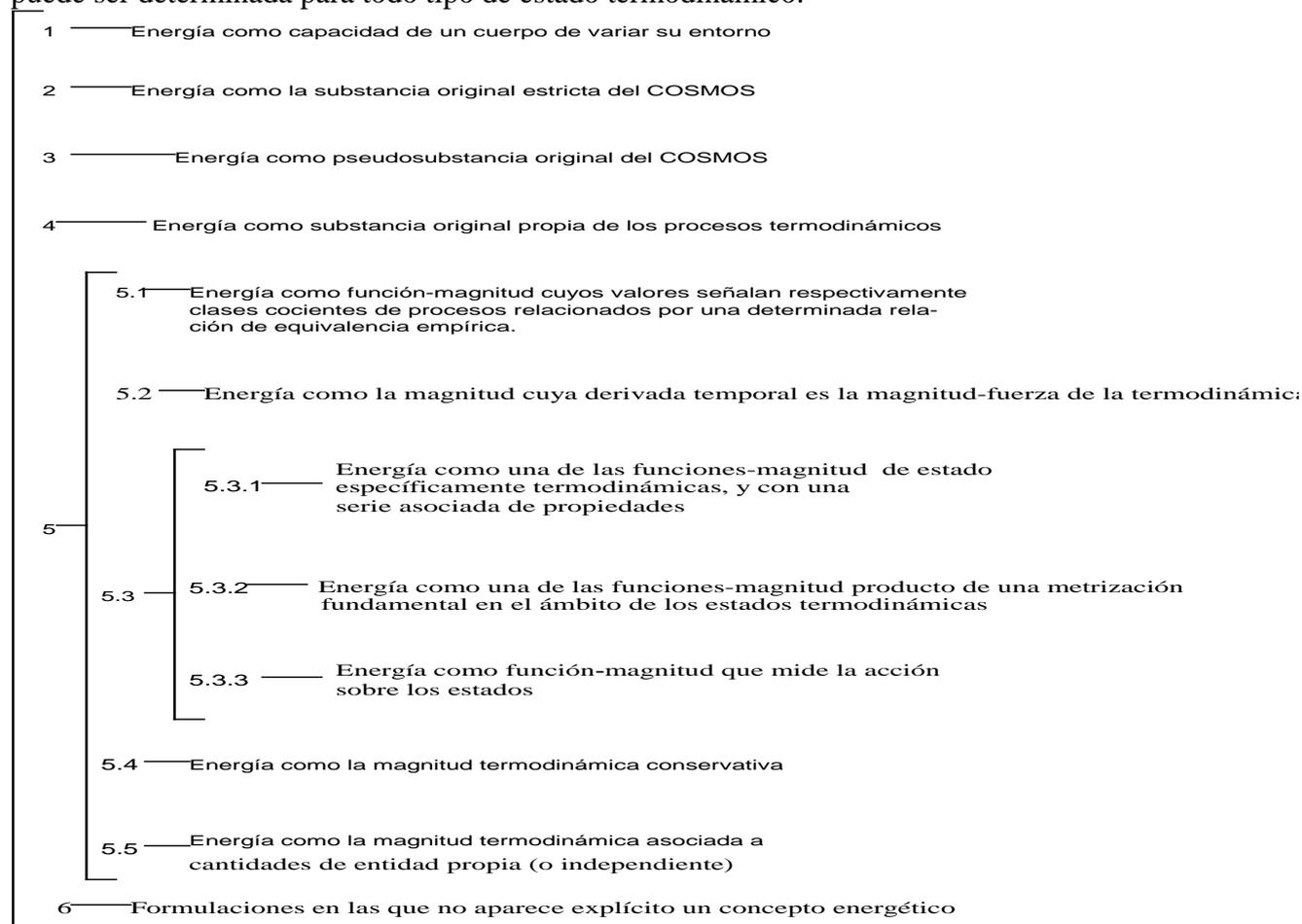
5.3.2 Termodinámicas en donde la energía se concibe como una función-magnitud producto de una metrización fundamental en el ámbito de los estados termodinámicos.

5.3.3 Termodinámicas en donde la energía se concibe como función-magnitud de estados resultantes de una acción.

En la página siguiente está presentada la clasificación II en un cuadro sinóptico.

1.2.2. Formación de las diferentes particiones del conjunto de termodinámicas recopiladas, en función de las clasificaciones energéticas establecidas

A la hora de formar las listas de termodinámicas para cada apartado de la clasificación anterior, se ha considerado que hay termodinámicas susceptibles de ser extendidas de una manera practicada con frecuencia. Por ejemplo, en el dominio de las termodinámicas gibbsianas se traduce dicha práctica de extensión incorporando lo que se denomina la *hipótesis de equilibrio local* (para las termodinámicas de inspiración clausiana hay una hipótesis afín, pero que no es la hipótesis del equilibrio local). Esta tipo de hipótesis concierne especialmente, en otras cosas, al asunto al dominio de aplicación del concepto entrópico de la termodinámica considerada y, por tanto, es más adelante que se detalla, al exponer el problema de la entropía; sin embargo, no afecta a la magnitud E, ya que ésta puede ser determinada para todo tipo de estado termodinámico.



ESQUEMA 8

En efecto, ciertas termodinámicas se pueden extender mediante la enunciación de una *hipótesis de extensión* y que, por tanto, se han de considerar tanto la termodinámica dada como la termodinámica extendida correspondiente resultante. Por ejemplo, si se considera la formulación de Tisza, automáticamente también se puede considerar la formulación extendida de Tisza, que es la formulación de Tisza ‘más’ el enunciado de la hipótesis de equilibrio local añadida.

Las dos particiones que se indicarán a continuación son, en realidad, resultado de superposiciones de clasificaciones. La 1ª de dichas particiones corresponde a la superposición de la clasificación 1ª (esto es, a la establecida por el tipo de mecánica implicada) y la clasificación energética I; se denotará esta superposición clasificatoria con el término “(1, energética I)”. La 2ª partición corresponde a la superposición de la clasificación 1ª con la clasificación energética II; y ésta superposición se denotará con el término “(1, energética II)”.

1.2.3.1. Partición del conjunto de las formulaciones según la clasificación (1, energética I)

1.2.3.1.1. Serie de termodinámicas en la que la energía se concibe como algo que se transfiere durante la ocurrencia de los fenómenos térmicos:

Termodinámicas no relativistas

- 1. Termodinámica clásica de Planck**
- 2. Termodinámica clásica extendida de Planck**
- 3. Termodinámica de Ostwald**
- 4. Termodinámica de Nernst**
- 5. Termodinámica de Planck para procesos irreversibles de sistemas homogéneos**
- 6. Termodinámica de la síntesis Kelvin-Clausius**
- 7. Reformulación extendida de la síntesis Kelvin-Clausius.**
- 8. Formulación tipificada de la Termodinámica**
- 10. Formulación pseudoyoungniana de la termodinámica**
- 11. Termodinámica de Tisza**
- 12. Termodinámica extendida de Tisza**
- 13. Termodinámica de Prigogine**
- 14. Termodinámica generada de la de Carnot**

Termodinámicas relativistas

- 15. Termodinámica relativista especial Planck-Einstein**
- 16. Termodinámica extendida relativista especial Planck-Einstein**
- 17. Termodinámica relativista general de Tolman**
- 18. Termodinámica relativista genrral de Lansberg**

■ **Observación:** la perspectiva energetista en termodinámica es una de las que está más tipificada en la enseñanza secundaria de la Física-Química.

1.2.3.1.2. Serie de las termodinámicas tales que la energía no se concibe como algo que se transfiera:

Termodinámica no relativistas

- 1. Termodinámica I de Sears-Zemansky**
- 2. Termodinámica II de Sears-Zemansky**
- 3. Termodinámica extendida I de Sears-Zemansky**
- 4. Termodinámica extendida II de Sears-Zemansky**
- 5. Termodinámica I de Buchdahl**
- 6. Termodinámica I extendida de Buchdahl**
- 7. Termodinámica II de Buchdahl**
- 8. Termodinámica II extendida de Buchdahl**
- 9. Termodinámica de Carathédory**

10. Termodinámica extendida de Carathéodory
11. Termodinámica de Born
12. Termodinámica extendida de Born
13. Termodinámica de Giles
14. Termodinámica de la extensión galileana de Giles
15. Termodinámica de la termodinámica fenomenológica de Pierre Duhem
16. Termodinámica clásica de los procesos irreversibles
17. Termodinámica termodinámica de Owen para los cuerpos fluidos homogéneos
18. Termodinámica de Truesdell para los procesos homogéneos
19. Termodinámica Coleman-Owen sobre la generalización del contenido de la 2ª Ley
20. Termodinámica de Ricou para los procesos no cíclicos
21. Termodinámica de Truesdell de los procesos no homogéneos
22. Termodinámica auxiliar Truesdell-Gurtin
23. Termodinámica extendida de Owen
24. Termodinámica de Serrin
25. Termodinámica de Meixner
26. Termodinámica de William Alan Day
27. Termodinámica de la síntesis de Walter Noll de la Mecánica del continuo y la Termodinámica
28. Termodinámica Falk-Jung
29. Termodinámica de Falk
30. Termodinámica constitutiva no relativista de I. Müller
31. Termodinámica de Hatsopoulos
32. Termodinámica de Truesdell y Baratha (ciencia de las máquinas térmicas)
33. Reformulación de Truesdell de la termodinámica de Clausius
34. Formulación de las equivalencias termodinámicas de Clausius
35. Termodinámica heredada de Clausius
36. Máximas termocsmológicas de Clausius.
38. Reformulación de Truesdell de la termodinámica de Planck de los procesos irreversibles homogéneos.

Termodinámicas no relativistas de la línea de Gibbs:

39. Termodinámica clásica de Gibbs
40. Termodinámica clásica extendida de Gibbs
41. Termodinámica de Callen para los procesos irreversibles
42. Termodinámica de Callen para los sistemas simples en equilibrio
43. Termodinámica de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas simples en equilibrio
44. Termodinámica de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio
45. Termodinámica extendida de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio
46. Termodinámica de Callen para las fluctuaciones macroscópicas
- 47.. Termodinámica extendida de Callen de las fluctuaciones macroscópicas
48. Termodinámica Callen-Tisza
49. Termodinámica extendida de Callen-Tisza
50. Representación de las transformadas de Legendre de la energía
51. Representación del potencial de Helmholtz
52. Representación entálpica
53. Representación del potencial de Gibbs

- 54. Representación de la función $S[1/T]$ del tipo de Massieu
- 55. Formulación I de Moulines de la termodinámica del equilibrio
- 56. Formulación I extendida de Moulines de la termodinámica del equilibrio
- 57. Formulación II de Moulines de la termodinámica del equilibrio
- 58. Formulación extendida II de Moulines de la termodinámica del equilibrio
- 59. Representación de las transformadas de Legendre de la energía
- 60. Representación extendida del potencial de Helmholtz
- 61. Representación extendida entálpica
- 62. Representación extendida del potencial de Gibbs
- 63. Representación extendida de la función $S[1/T]$ del tipo de Massieu
- 64. Termodinámica de David Jou
 - ▣ Termodinámicas relativistas

- 65. Propuestas de J.L. Anderson en el campo de la Termodinámica relativista especial
- 66. Propuesta de Van Kampel para la Termodinámica relativista
- 67. Propuesta de Hawking para la entropía de los agujeros negros
- 68. Propuesta Ott-Arzelies-Möller para la Termodinámica relativista especial
- 69. Extensión relativista especial de la termodinámica de Giles
- 70. Termodinámica constitutiva relativista especial de I. Müller
- 72. Prototermodinámica relativista general de I. Müller

1.2.3.1.3. Lista de las formulaciones recopiladas que corresponden al caso en el que no hay explícito un concepto energético:

Termodinámicas no relativistas

- 1. Termodinámica de Jean Perrin
- 2. Termodinámica primera de Kelvin
- 3. Termodinámica en torno al enunciado de Clausius

1.2.3.2. Sobre la aplicación del método del error categorial en la obtención de la partición presentada en el apartado 1.2.3.1.

El concepto de transferencia de energía no cabe, por ejemplo, en las proposiciones termodinámicas de la termodinámica operacionalista de Buchdahl, por una razón que esencialmente es la misma por la que tampoco cabe dicho concepto en las otras termodinámicas operacionalistas (o sea, en las de las termodinámicas de Born, Giles y otras), que son termodinámicas para las que el concepto de energía consiste simplemente en una determinada función de estado. Para entender el porqué de que el concepto de transferencia de energía no cabe en las proposiciones de Buchdahl, analicemos la cuestión con el método basado en la substitución interteórica de términos de una termodinámica por definiens de otra termodinámica diferente, y en la aplicación del concepto de error de categorial:

En la formulación tipificada de la Termodinámica se define el término “trabajo” con un definiens equivalente al siguiente: proceso de transferencia de energía que sólo comporta movimiento (definiens 1); por otra parte, en la formulación I termodinámica de Buchdahl un definiens válido para el término trabajo externo es el siguiente: trabajo que las fuerzas del entorno realizan sobre el sistema considerado (definiens 2). Si en el definiens 2 se substituye el término trabajo por el definiens 1 (que es el que le corresponde a trabajo en la formulación estándar de la Termodinámica), surge la siguiente oración: Proceso de transferencia de energía, que sólo comporta movimiento, que las fuerzas del entorno realizan sobre el sistema considerado.

El resultado es que se acaba hablando de una energía transferida por la fuerza externa; pero hablar de una fuerza que transfiere de energía carece de sentido, esto es, desde un punto de vista conceptual no cabe pensar con sentido en una fuerza que transfiera energía.

Es inherente en una fuerza que consista por sí misma en influencia en el movimiento de los cuerpos. Hablando en general, existe la posibilidad lógica de que la propia fuerza pueda concebirse como una transferencia de energía (pues una transferencia de energía puede influir por sí misma, en principio, en un movimiento), pero que la fuerza pueda consistir en una transferencia de energía no tiene nada que ver con que sea el transferente de la propia energía que es transferida. Esencialmente, una fuerza no puede ser el transferente de la propia energía transferida, ya que entonces la fuerza sería transferente de capacidad de movimiento pero no la causa de movimiento de cuerpos.

En cualquier caso, ni en la concepción aristotélica ni en la newtoniana, ni incluso en la einsteiniana, la fuerza consiste estrictamente en una transferencia de energía. Por ejemplo, con una fuerza newtoniana puede aumentarse la velocidad de un cuerpo o viceversa. Si una fuerza puede aumentar o disminuir la velocidad de un cuerpo, entonces puede aumentar o disminuir la energía de un cuerpo. Pero ser la influencia que aumente o disminuya la energía de un cuerpo no es conceptualmente lo mismo que ser una transferencia de energía. Por ejemplo, cuando un cuerpo en movimiento A choca con otro cuerpo en movimiento B, la fuerza que ejerce A sobre B aumenta la energía de B, y la fuerza que ejerce B sobre A (salvo excepciones, la tercera ley de Newton suele cumplirse) disminuye la energía de A; ocurre que dos fuerzas por separado se ‘encargan’ de los cambios de movimiento que hay respectivamente para el cuerpo A y para el cuerpo B: en este esquema no cabe plantearse si cada una de las dos fuerzas (o sólo una de las dos), es una transferencia de energía, ya que ninguna es ‘responsable’ simultáneamente del incremento de capacidad de mover de uno y de la pérdida de capacidad de mover del otro.

Vemos pues que el concepto de energía transferida no cabe en la termodinámica I de Buchdahl, por lo que la termodinámica de Buchdahl no puede entrar en el apartado de termodinámicas que conllevan el concepto de transferencia de energía. De hecho, en la termodinámica de Buchdahl el término energía corresponde a una función-magnitud; y carece de sentido hablar de una función-magnitud que se transfiera de un cuerpo a otro.

Cabría añadir que si bien no se puede hablar de energía transferida por una fuerza, sí que se puede hablar de energía transferida bajo la acción de unas fuerzas (o de la “acción” de un campo de fuerzas). Bajo este punto de vista, dado que el proceso de calor (o proceso calorífico) se puede concebir como un proceso de trabajo microscópico, podría plantearse que el calor es una transferencia de energía que se efectúa bajo la acción de fuerzas ‘invisibles’. Esta consideración acerca del calor se verá que es importante para discutir los problemas conceptuales que hay planteados en torno a las termodinámicas relativistas, sobre todo en lo que conlleva la termodinámica relativista especial Einstein-Planck.

1.2.3.3. Partición de las termodinámicas según la clasificación (I, energética II)

Para acabar de entender esta partición que se presenta a continuación quizá sea necesario hablar algo más de un concepto ya presentado anteriormente: el concepto de substancia.

Existe una tradición según la cual para que pueda haber conocimiento frente al cambio en general debe haber algo fijo subyacente en el cambio. En tal tradición, desde el momento en que unas entidades pueden transformarse unas en otras es costumbre pensar que debe haber algo fijo subyacente en tales entidades: es con esta línea con la que se introduce aquí el significado del término substancia. Lo substancial no necesariamente debe ser algo material (en el sentido moderno en que a veces se utiliza el término substancia): es en una acepción filosófica con la que se presenta aquí la palabra “substancia”.

En mi opinión carecería de sentido emplear el concepto de substancia desligado del concepto de cambio, ya que si no hubiera cambio no sería necesaria la idea de substancia. En definitiva, al emplear aquí el término substancia queda ya implícito que se está en un contexto donde hay cambios en el sentido amplio del vocablo cambio.

1.2.3.3.1. Serie de las termodinámicas que corresponden al caso en el que la energía se concibe como capacidad de un cuerpo de variar su entorno

Subconjunto 1:

1. Termodinámica pseudoyoungniana

Los prolegómenos estrictos a la concepción de la energía como capacidad de un cuerpo de variar su entorno se remontan al siglo XVII; esta concepción se introdujo para unificar las diferentes áreas de la mecánica tomando la mecánica newtoniana como referencia principal. Fue a principios del siglo XIX cuando Young, en el contexto del problema de la unificación de la mecánica, definió energía como la capacidad para efectuar trabajo. Ya en el siglo XIX, las ideas de la mecánica unificada se aplicarían para explicar microscópicamente los fenómenos termodinámicos. Así, en el enfoque microscópico de los fenómenos caloríficos empezó a abrirse paso la idea de que la energía macroscópica de un cuerpo es la capacidad de sus microconstituyentes de efectuar trabajo. Sin embargo, hubo quien aplicó la idea subyacente de Young más allá de la Mecánica en sí, para explicar el cambio macroscópico físico en general. Con esta generalización se intensifica aún más el áurea aristotélica de la energía de Young, de manera que la locomoción aparece como un determinado tipo de cambio macroscópico físico. En esta línea se define la energía como la capacidad de producir movimiento, cambio de temperatura o cambio de fase. Con esta generalización macroscópica de la energía de Young se consigue dar cuenta conceptualmente del principio de equivalencia e interconversión de calor y trabajo (sobre todo en la versión de Joule), pues dicha generalización se realiza tomando el calor y el trabajo como diferentes tipos de procesos clasificados por los tipos de cambio que producen..

La generalización macroscópica de la energía de Young es producto de un enfoque exclusivamente macroscópico que ha pervivido hasta hoy en día en ciertos sectores (sobre todo en los dedicados a la enseñanza de la física preuniversitaria). Esta concepción es denominada aquí como la concepción pseudoyoungniana de la Termodinámica. Muchos de los que mantienen la concepción pseudoyoungniana de la Termodinámica dicen que es un 'error' pensar que la energía es sólo la capacidad de efectuar trabajo; sin embargo, parece que al respecto sería más correcto hablar de limitación en vez de error, pues parece claro que estos pseudoyoungnianos, a través de lo que dicen, piensan lo siguiente: manteniendo la concepción energética de Young se olvida, alejándose de las grandes síntesis de la termodinámica, una de las funciones esenciales del concepto de energía: el de ser, en concordancia con los resultados experimentales de Joule, un concepto para la unificación de los fenómenos caloríficos (como son los de cambios de temperatura o los cambios de estado físico) con los fenómenos en donde hay implicado un trabajo.

En cualquier caso, en cierto sentido ya se ha sugerido que existe otra forma de salvar la limitación del concepto de energía de Young, si se retoma la interpretación microscópica del calor. Con la interpretación microscópica del calor en mente, la definición de Young (de energía) en realidad puede aplicarse perfectamente para todos los fenómenos caloríficos, ya que con tal interpretación el calor no es más que trabajo microscópico, esto es, aplicando el punto de vista microscópico se amplía el campo de aplicación de la propia definición energética de Young.

1.2.3.3.1.1. Un problema filosófico asociado al grupo de termodinámicas en el que la energía se concibe como capacidad.

Como se ha indicado, una de las ideas que hay de energía es la de que es la capacidad de un cuerpo para producir en su entorno movimiento y/o fenómenos caloríficos. Este concepto de energía está ligado a concepciones mecánicas, al estar ligado el mismo con el concepto de movimiento. Esta relación entre tal concepción de energía con el concepto de movimiento nos lleva a cuestiones relacionadas con la filosofía del tiempo y el espacio,

concretamente al dilema de optar por diferenciar entre movimiento absoluto y movimiento relativo o bien optar por pensar que en realidad todo movimiento es relativo.

Como es sabido, determinado un sistema dado habrá observadores (observadores O') que apreciarán que dicho cuerpo está en movimiento (a una velocidad v) y habrá otros (observadores O) que no apreciarán de tal cuerpo movimiento alguno; un observador O' dirá de O que va a la misma velocidad v que la del cuerpo considerado. Pues bien, para un observador O el cuerpo dado no poseerá ninguna capacidad de producir movimiento en su entorno, porque para un observador de tal tipo el cuerpo está parado; por el contrario, para cualquier observador O' el cuerpo está en movimiento y, por tanto, poseerá la capacidad (en lo que respecta al observador O') de producir movimiento en su entorno.

Considerando el párrafo anterior, se concluye que si se supone que no existe el movimiento absoluto no puede hablarse de capacidad para producir movimiento en su entorno como propiedad intrínseca de un cuerpo. Pero, ¿puede hablarse con sentido de una capacidad relativa de un cuerpo? Esta cuestión está tocada, al menos tangencialmente, por la cuestión de en qué consiste el conocimiento acerca de una entidad y por la cuestión sobre en qué condiciones es posible un conocimiento sobre una entidad dada. Para poder hablar de capacidad como propiedad intrínseca de un cuerpo para producir movimiento habría que aceptar la posibilidad del movimiento absoluto; así, si se contestara negativamente y lícitamente a la anterior pregunta, la concepción de energía como capacidad de producir movimiento y/o fenómenos caloríficos sólo es aceptable si previamente se acepta el movimiento absoluto.

Con una concepción newtoniana del movimiento resulta que el movimiento es algo absoluto, por lo que la concepción de energía en cuestión sería directamente aceptable en una termodinámica establecida en el contexto newtoniano. No obstante, si se aceptan ciertas hipótesis, es posible mantener las transformaciones de Galileo y negar el movimiento absoluto (ver, por ejemplo, los escritos de Ernst Mach³⁰⁷). En el marco de la termodinámica relativista el carácter del tema del movimiento absoluto cambia; pero, a pesar de que ahora los conceptos de tiempo y espacio adquieren una naturaleza relacionista y no substantivista, sigue siendo tema de discusión si la teoría de la relatividad es compatible con la existencia de algún tipo de cambio absoluto.

Sea el caso de un cuerpo A que se mueve (uniformemente o no) con respecto a un cuerpo B , también se podrá decir que el cuerpo B se mueve (uniformemente o no) con respecto al cuerpo A . Algunos dicen que con la teoría de la relatividad se puede argumentar, en ciertos casos, que los fenómenos que experimenta A , por el solo hecho de moverse con respecto a B , no serán los mismos que los que experimente B , por el solo hecho de moverse con respecto a A . Otros dicen, sin embargo, que empleando ciertas hipótesis ello no es así. Este asunto, según Lawrence Sklar, está abierto que también requiere un replanteamiento de las definiciones implicadas en las diferentes posturas.

En esta discusión resulta importante considerar que si bien el espacio y el tiempo, considerados independientemente, se pueden concebir sin problemas desde un punto de vista relacionista, en la teoría de la relatividad ocurre que lo que se denomina espacio-tiempo no puede concebirse en sí desde un punto de vista relacionista, por lo que no es posible descartar *a priori* la posibilidad de una teoría con sentido del 'espacio' absoluto en el contexto de las termodinámicas relativistas.

Sea como sea, la cuestión de la energía como capacidad intrínseca de un cuerpo es un tema relacionado con cuestiones filosóficas que en buena parte están abiertas.

Ahora bien, estos problemas filosóficos asociados a ciertos dilemas sobre la concepción del espacio-tiempo y el movimiento quedan suavizados o evitados empleando otras

³⁰⁷ Ver *The Science of Mechanics*, de Ernst Mach.

concepciones de energía, como las neogibbsianas o las operacionalistas, donde la energía es función-magnitud relativamente desligada de concepciones ontológicas problemáticas.

1.2.3.3.2. Termodinámicas recopiladas correspondientes al caso en el que la energía se concibe como la substancia original del COSMOS (Subconjunto 2):

1. Termodinámica de Ostwald.

■ Un ejemplo directo de termodinámica en la que la energía es la substancia cósmica es la de Ostwald. Las concepciones de Ostwald al respecto son la base de la escuela denominada “Energetik”. Wilhelm Ostwald (1853-1932) sugirió que los fenómenos de la naturaleza eran tan sólo manifestaciones de la Energía con sus múltiples transformaciones. Ya se señaló en el capítulo 3 la temática de dificultades inherentes a la construcción de una teoría física concordante con una concepción monista del Mundo basada en un solo ente de partida. Esta problemática ya la señaló intuitivamente Aristoteles. Según Aristoteles³⁰⁸, el conocimiento del Mundo no puede basarse sin más en un solo ente principal, pues estableciendo axiomas referidos a un solo ente no es posible dar cuenta de la diversidad fenomenológica que nos rodea.

Cuando se concibe la energía como una substancia cósmica, para explicar la variabilidad y diversidad de los fenómenos físicos se introduce el concepto de manifestación energética espaciotemporal. A través de esta opción concepción espaciotemporal podemos desembocar en el concepto de porciones de cantidad de substancia energética. De manera intrínseca se puede establecer límites y acotaciones a las manifestaciones espaciotemporales. Mediante acotaciones en las manifestaciones espaciotemporales se puede establecer conjuntos de porciones. Es de esta manera cómo se llega al concepto de porción de energía. Esto conlleva una situación en la que es posible efectuar medidas de cantidad de energía, pues, para medir, es imprescindible de entrada distinguir entre lo que se mide y lo que no se mide, es decir, medir requiere implícitamente subdividir al menos el Mundo en dos partes. Así, al introducir el concepto de manifestación energética espaciotemporal se vuelve lícito un punto de vista cuantitativo concordante con la concepción de la energía como la substancia original del Cosmos, pues es posible concebir la idea de comparar entre sí diferentes porciones de manifestaciones espaciotemporales de la Energía: con el concepto de manifestación energética espaciotemporal se puede desembocar lícitamente en la distinción entre Energía (como la substancia del Cosmos) y cantidad de Energía. Cabe añadir que en el empleo colectivo del término “Energía” acaece con frecuencia una ambigüedad análoga a la del empleo del término “materia” cuando éste se utiliza indiscriminadamente tanto para referirse a la especie de substancia denominada materia como para referirse a la cantidad de materia, es decir, es frecuente emplear el término energía, tanto para hablar de una substancia como de la cantidad de esa substancia (en el contexto espacio temporal) denominada energía.

1.2.3.3.3. Termodinámicas basadas en el concepto de energía como pseudosustancia del Cosmos (Subconjunto 3):

Termodinámicas no relativistas

1. Termodinámica clásica de Planck

2. Termodinámica de Planck de los procesos irreversibles de sistemas homogéneos

3. Termodinámica clásica extendida de Planck

Termodinámicas relativistas

4. Termodinámica Planck-Einstein de la Termodinámica relativista especial.

5. Termodinámica extendida Planck-Einstein de la Termodinámica relativista especial

6. Termodinámica relativista general de Tolman

³⁰⁸Véase capítulo 6 del libro I de *Física* (Aristoteles).

7. Termodinámica relativista especial de Lansberg

En las termodinámicas relativistas no operacionalistas de la época inicial de la Teoría de la relatividad, la energía se puede concebir como una especie de pseudosustancia. De la mecánica relativista se puede interpretar que todo, incluso la materia, son formas de energía o propiedades asignadas a la energía. En este sentido parece que puede verse la energía relativista como la sustancia del Cosmos; sin embargo, ello no es así estrictamente, ya que queda claro en la mecánica relativista que la energía total medida en todas sus manifestaciones concebibles depende del sistema de referencia que se emplee. Por tanto, se ha de considerar la energía de ciertas termodinámicas relativistas (principalmente las de la primera época de la Teoría de la relatividad) como una pseudosustancia, no como sustancia estricta en sentido filosófico. Cabe añadir, de manera análoga a como se indicó antes, que para las primeras termodinámicas relativistas no operacionalistas el término “energía” puede indicar un tipo de pseudosustancia o cantidad de dicha pseudosustancia.

1.2.3.3.3.1. El problema del concepto de trabajo en las formulaciones relativistas

Gran parte del problema histórico de la génesis de una termodinámica apoyada en la teoría especial de la relatividad se ha centrado en determinar las fórmulas de las transformaciones de Lorentz para las magnitudes termodinámicas. Se ha de considerar que hay magnitudes termodinámicas, como la cantidad de calor o la temperatura, que no se pueden concebir con las magnitudes de partida de la teoría especial de la relatividad. Así, ¿cómo saber de qué manera se transforman magnitudes como el calor, la temperatura o la entropía? A pesar de todo hay al menos una magnitud puente: la energía. En principio parece que podría decirse lo mismo de la cantidad de trabajo, pero se verá más adelante que en lo que concierne al trabajo primero hay que superar una serie de problemas.

De una de las fórmulas estándar del 1er Principio, es decir, de $dE = dQ + dW$ (1), se colige que $dQ = dE - dW$ (2). Así, empleando el primer principio es posible establecer la cantidad de calor partiendo de los conceptos de energía y trabajo (con esto ocurre algo en sentido diferente a lo que ocurre en la termodinámica convencional no relativista, donde se llega al concepto de energía partiendo de los conceptos de calor y trabajo). Si se supone que el primer principio es una ley que se cumple indistintamente para todo referencial inercial, entonces podemos decir, para un observador O' que va a velocidad v con respecto a un observador O , que $dQ' = dE' - dW'$ (3)

Así, se podría conocer Q' si se conociera el incremento de E' y W . Partimos de que conocemos E , W y Q . Conocemos la función f tal que $E' = f(E)$; con esto determinamos E' . Si conociéramos la función g tal que $W' = g(W)$, podríamos conocer, a través de las fórmulas (1) y (3) y de $E' = f(E)$, la función h tal que $Q' = h(Q)$. Así, el problema de hallar las fórmulas de las transformaciones de Lorentz en lo que concierne a W y Q se puede reducir al problema de encontrar la mencionada función g . Parece que el problema de establecer la función g es más factible de resolver que el de hallar directamente la relación entre Q' y Q , ya que en principio parece que el concepto de trabajo se puede definir con los conceptos barajados en la teoría especial de la relatividad, considerando además que en la mecánica clásica está resuelto el problema de determinar la cantidad de trabajo.

Al introducir conceptos en la teoría de la relatividad metodológicamente se toma como referencia la mecánica clásica. Téngase presente la consabida fórmula de trabajo

$$W = \int_a^b \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

Se acostumbra a utilizar esta fórmula de cálculo como definición de trabajo sin explicarse habitualmente la concepción original de trabajo. Sin embargo, ¿no hay peligro, al tomar tal fórmula como definiens de trabajo, en utilizar un definiens ‘concomitante’ y

así olvidar la concepción original de trabajo? Quizá esta pregunta no es pertinente en la práctica diaria de la mecánica clásica, pero es seguro que lo es si se sale del contexto de la mecánica clásica y se pasa a otro, ya que puede que la fórmula tomada como definiens sea algo inherentemente exclusivo del contexto de la mecánica clásica y no de otra mecánica conceptualmente diferente. Toda concepción viciada total o parcialmente por la teoría newtoniana no puede trasladarse sin más al contexto relativista. Por ello también hay que averiguar si la propia concepción original de trabajo está esencialmente ligada a concepciones no traspasables a la teoría de la relatividad o si, por el contrario, no es así.

Si nos atenemos a la fórmula de trabajo nos encontramos con que la expresión convencional de trabajo adolece de varios problemas. Para empezar, la fórmula convencional clásica del trabajo incluye el vector fuerza. ¿Dicha fórmula incluye el vector fuerza por la propia definición general de trabajo o porque la fórmula empleada es una fórmula de cálculo establecida en el marco conceptual newtoniano? Si es por lo segundo, tengamos presente que la fórmula de la 2ª ley de Newton no es válida en relatividad; pero, en cualquier caso, el propio concepto de fuerza newtoniana tampoco es válido en la teoría de la relatividad. Así, si se acepta traspasar la fórmula dada al marco relativista, está claro que el vector fuerza de la fórmula dada de trabajo ha de ser un vector fuerza propio de la teoría relativista. En la teoría actual de la relatividad está presente un concepto que en principio podría considerarse como la versión relativista de la fuerza: la cosmovuerza de Minkowski. Así, parece natural substituir en la fórmula convencional de trabajo la fuerza newtoniana por la cosmovuerza minkowskiana. A continuación lo que ocurre es que si calculamos el trabajo de la cosmovuerza, entonces ocurre que las transferencias caloríficas también contribuyen al trabajo (debido a la componente temporal de la cosmovuerza). Con esto pasa que la definición utilizada de calor como lo que no es trabajo no se puede aplicar de manera coherente, pues el cálculo del trabajo de la cosmovuerza lleva considerar el calor, por lo que ambas cosas no se pueden llevar por separado como si fueran independientes. Así, ¿no sería mejor replantearse la concepción original de trabajo y ver como se aplica a la relatividad sin echar mano de fórmulas que fueron concebidas en el contexto newtoniano? El caso es que ciertos autores han desechado la opción de substituir la fuerza newtoniana por la cosmovuerza y han empleado otra fórmula de trabajo, saliendo que las transformadas de calor y trabajo son diferentes a las correspondientes a la opción dada de emplear directamente la cosmovuerza.

1.2.3.3.4. Lista de termodinámicas basadas en el concepto de energía como substancia original asociada a los procesos termodinámicos (Subconjunto 4):

- 1. Reformulación de la síntesis Kelvin-Clausius**
- 2. Termodinámicas extendida de la síntesis Kelvin-Clausius**
- 3. Termodinámica básica tipificada de la Termodinámica**
- 4. Termodinámica estándar de las generadas de la formulación de Carnot**

Una conclusión referente a las cuatro primeras clases de la clasificación energética II: En la concepción de energía como capacidad y en todas las historias que incluyen concepciones basadas en una dualidad del tipo energía-manifestación energética se percibe cierto paralelismo con la doctrina aristotélica del hilemorfismo.

1.2.3.3.5. Lista de formulaciones recopiladas basadas en el concepto de energía como función-magnitud cuyos valores señalan respectivamente clases cocientes de procesos relacionados por una determinada relación de equivalencia empírica (Subconjunto 5.1):

- 1. Termodinámica I de Sears-Zemansky**
- 2. Termodinámica II de Sears-Zemansky**
- 3. Termodinámica extendida I de Sears-Zemansky**
- 4. Termodinámica extendida II de Sears-Zemansky**

- 5. Termodinámica fenomenológica de Pierre Duhem
- 6. Termodinámica clásica de los procesos irreversibles
- 7. Termodinámica de Meixner
- 8. Reformulación de Truesdell de la fundamentación de Clausius
- 9. Termodinámica de Hatsopoulos
- 10. Formulación de las equivalencias termodinámicas de Clausius
- 11. Termodinámica heredada de Clausius
- 12. Termodinámica de Nernst

Respecto a la lista anterior se piensa ahora que la relación entre los procesos de trabajo, los procesos caloríficos, más los procesos de trabajo combinado con un proceso calorífico, consiste en una relación de equivalencia manifestada en el famoso experimento de Joule (y otros de importancia histórica). Con esta relación de equivalencia puede identificarse la magnitud trabajo con la de calor, y otras, de manera que se pueda considerar que las magnitudes trabajo y calor son, en realidad, una misma que es lo siguiente: el incremento de energía (que es medido de diferentes maneras según el caso). El paso de interpretar la identificación de calor y trabajo, bajo un mismo concepto que debía denominarse energía, como un caso de establecimiento de una relación de equivalencia entre procesos es un paso que fue el punto de partida hacia la concepción de la energía como substancia. Sin embargo, dado el rechazo de los positivistas filosóficos a las concepciones metafísicas (representados históricamente por Mach), hubo un sector importante de los autores que se quiso desligar de conceptos metafísicos como el de substancia. Por ejemplo, el mismo Mayer “señaló que el equivalente mecánico del calor era un puro número que correlacionaba diferentes fenómenos...”; y “Según Mach, la tarea de la ciencia era subsumir clases de hechos observados bajo relaciones generales que describiesen todos los casos particulares del dominio cubierto...”³⁰⁹. Así, la insistencia en la idea de energía como algo cuya naturaleza está ligada a una relación de equivalencia empírica, olvidando toda idea metafísica, desembocó en la concepción de la energía como una magnitud.

Por la propia estructura de la definición basada en la extensión de la relación de equivalencia implícitamente establecida por Joule, la energía como magnitud resulta ser una magnitud conservativa: al igual que en el caso de la energía como substancia, la energía como magnitud se conserva en los procesos internos en la unión del cuerpo dado con su entorno y en los procesos en un cuerpo dado que no interacciona con su entorno.

1.2.3.3.6. Serie de formulaciones basadas en el concepto de energía como magnitud cuya derivada temporal es magnitud-fuerza de la termodinámica (Subconjunto 5.2)

- 1. Formulación de Truesdell para los procesos homogéneos
- 2. Formulación de Truesdell para los procesos no homogéneos
- 3. Formulación auxiliar Truesdell-Gurtin
- 4. Formulación Coleman-Owen sobre la generalización del contenido de la 2ª ley
- 5. Formulación de la síntesis de Walter Noll de la mecánica del continuo y la termodinámica
- 6. Formulación de William Alan Day

1.2.3.3.7. Termodinámicas con el concepto de energía como una función-magnitud de estado termodinámicas con unas propiedades (Subconjunto 5.3.1):

- 1. Formulación clásica de Gibbs
- 2. Formulación de Carathéodory
- 3. Formulación extendida de Carathéodory
- 4. Formulación de Callen de la Termodinámica para los sistemas simples en equilibrio

³⁰⁹Mason, Stephen F., A History of Sciences (IV). (Edición española: Mason, Stephen, Historia de las ciencias (IV), Alianza Editorial, Madrid, 1996, ver página 144.)

5. Formulación de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas simples en equilibrio
6. Formulación extendida de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas simples en equilibrio.
7. Formulación de Callen de la Termodinámica para los procesos irreversibles
8. Formulación Callen-Tisza de la Termodinámica
9. Formulación de la representación de las transformadas de Legendre de la energía
10. Formulación de Callen para las fluctuaciones macroscópicas
11. Formulación extendida de Callen de las fluctuaciones macroscópicas
12. Formulación de la representación del potencial de Helmholtz
13. Formulación de la representación entálpica
14. Formulación de la representación del potencial de Gibbs
15. Formulación de la representación de la función $S[1/T]$ tipo de Massieu
16. Formulación I de Moulines (1975) de la Termodinámica del equilibrio
17. Formulación II de Moulines (1987) de la Termodinámica del equilibrio
18. Formulación de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio
19. Formulación termodinámica constitutiva no relativista de I. Müller
20. Formulación neogibbsiana-jaynesiana de la mecánica estadística del equilibrio
21. Formulación clásica extendida de Gibbs
22. Formulación Callen-Tisza extendida de la Termodinámica
23. Formulación extendida de la representación de las transformadas de Legendre de la energía
24. Formulación extendida de la representación del potencial de Helmholtz
25. Formulación extendida de la representación entálpica
26. Formulación extendida de la representación del potencial de Gibbs
27. Formulación extendida de la representación de la función $S[1/T]$ tipo de Massieu
28. Formulación extendida de Moulines I (1975) de la termodinámica del equilibrio
29. Formulación extendida de Moulines II (1987) de la termodinámica del equilibrio
30. Formulación extendida de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio
31. Formulación de David Jou
32. Formulación de Truesdell generada de la formulación de Planck de los procesos irreversibles en sistema homogéneos.
33. Formulación jeynesiana de Tsallis
34. Formulación de la sinérgica de Haken
35. Formulación mecánicoestadística de Jaynes
36. Formulación de la sinérgica de Wunderlin

FORMULACIONES RELATIVISTAS DE LA SERIE

37. Formulación termodinámica constitutiva relativista especial de Müller
38. Formulación de Hawking de la entropía de los agujeros negros
39. Formulación de I. Müller fenomenológica relativista general
40. Formulación jeynesiana de Bekenstein para los agujeros negros

Observaciones:

En la formulación de Hawking hay que distinguir dos tipos de energía íntimamente relacionadas: la energía del campo gravitatorio y la energía termodinámica del agujero negro.

No se puede hablar sin más de una formulación extendida de Hawking para la entropía de los agujeros negros, ya que habría que examinar si se puede hablar de entropía de un sistema en no equilibrio formado por agujeros negros en equilibrio.

La formulación de Callen para sistemas compuestos en equilibrio necesariamente ha de estar incluida en la formulación extendida de Callen de los sistemas simples en equilibrio.

1.2.3.3.8. Serie de formulaciones basadas en el concepto de energía como función-magnitud fruto de una metrización fundamental en el ámbito de los estados termodinámicos (subconjunto 5.3.2):

1. Termodinámica Falk-Jung para los sistemas termodinámicos
2. Termodinámica de Falk
3. Termodinámica de Giles
4. Extensión galileana de la termodinámica de Giles

FORMULACIONES RELATIVISTAS DE LA SERIE

5. Propuestas de J. L. Anderson en el campo de la Termodinámica relativista especial
6. Propuesta de van Kampel para la termodinámica relativista
7. Extensión relativista de la formulación de Giles

1.2.3.3.9. Serie de formulaciones basadas en el concepto de energía como función-magnitud que determina la acción aplicada sobre los estados (SUBCONJUNTO 5.3.3):

1. Formulación de Born
2. Formulación extendida de Born
3. Formulación I de Buchdahl
4. Formulación II de Buchdahl
5. Formulación I extendida de Buchdahl
6. Formulación II extendida de Buchdahl
7. Formulación termodinámica de Owen para los cuerpos fluidos homogéneos.
8. Formulación termodinámica de Owen extendida más allá de los fluidos homogéneos
9. Formulación de Serrin
10. Formulación de Truesdell y Baratha para una ciencia de las máquinas térmicas
11. Formulación de Ricou para los procesos no cíclicos.

FORMULACIONES RELATIVISTAS DE LA SERIE

12. Formulación Ott-Arzelies-Möller de la termodinámica relativista

Comentario: puede parecer resultar poco adecuado juntar las seis primeras formulaciones de este grupo con las seis restantes, pero las doce formulaciones del grupo tienen en común la idea de que la energía es una función de estado y que la energía está íntimamente relacionada con el concepto de acción sobre un sistema (acción que puede ser el trabajo de una fuerza o la correspondiente a un proceso térmico); las cuatro últimas formulaciones de la lista se caracterizan en que compaginan, hasta cierto punto, la relación empírica de Joule con la concepción de la energía como función de estados resultantes de una acción.

1.2.3.3.10. Lista de formulaciones basadas en el concepto de energía como la magnitud termodinámica conservativa (SUBCONJUNTO 5.4):

1. Formulación de las máximas termocsmológicas de Clausius

1.2.3.3.10.1. Observaciones:

Aquí la energía es la magnitud termodinámica tal que, para todo sistema, existe un supersistema (que lo contiene) y cuya energía permanece invariante durante el proceso seguido por el sistema considerado.

Hay que advertir que la extensión del concepto de energía al Universo es un asunto que se ha de hacer con cuidado, y en el caso de la entropía aun más, tal y como sugiere Lawrence Sklar³¹⁰ con sus comentarios. El mismo Clausius extendió al Universo, del modo más

³¹⁰Sklar, Lawrence, *Physics and chance. Philosophical issues in the foundations of statistical mechanics*, Cambridge University Press, 1998.

directo posible, los conceptos de energía y entropía (de ahí las máximas de Clausius para la energía del Universo y la entropía del Universo), tomando el Universo como aquel sistema tal que es supersistema de todos los sistemas. Esta concepción del Universo como sistema es la que se considera en las historias basadas en el concepto de energía como la magnitud termodinámica conservativa.

A continuación se comparará la concepción de la energía como función de estado con la concepción de la energía como la magnitud termodinámica conservativa, para justificar que ocupen dos lugares diferentes en la clasificación.

Considérese la formulación I de Moulines aplicada al área para la que en principio está dispuesta (esto es, la de los sistemas simples termodinámicos). Se trata de una formulación que conlleva la concepción de la energía como función de estado. Utilizaremos una de las oraciones de la formulación de Moulines cuyo análisis, siguiendo el método basado en el concepto de error de categorías, permite clarificar el porqué se diferencia aquí entre formulaciones que invocan la concepción de energía como función de estado y formulaciones que invocan la concepción de la energía como magnitud conservativa. Tal oración expresa una de las ligaduras³¹¹ que Moulines presenta en la señalada formulación, y tal ligadura corresponde a la primera ley de termodinámica (más adelante, en otro apartado se discutirá la naturaleza de esta última correspondencia). La oración (o sentencia) en cuestión es la siguiente³¹²:

(C7):

$$\wedge z, Z (z \in Z \wedge DU_z(z) \neq 0 \rightarrow \vee z', Z' (z' \in Z' \wedge DU_{z \oplus z'}(z \oplus z') = 0))$$

Donde z y z' son estados sistémicos, U es la energía interna correspondiente al estado $z \oplus z'$ resultante de la concatenación del estado z con el estado z' , Z es el proceso en el que está inmerso el estado z , Z' es el proceso en el que está inmerso z' , y $Z \oplus Z'$ es el proceso en el que está inmerso el estado $z \oplus z'$. Una oración más literaria que arropa el contenido de la preferencia de la anterior es la siguiente: para todo estado z , si el valor para z de la energía no se ha conservado durante el proceso, entonces existe un estado z' tal que el valor para $z \oplus z'$ de la energía interna sí que se conservaría durante el proceso en el que está inmerso $z \oplus z'$ y que es paralelo al proceso en el que ha estado inmerso z .

En una obra de Moulines³¹³ aparece, entre otras propiedades, que la operación de concatenación es no idempotente, conmutativa y asociativa.

Aplíquese ahora el procedimiento base para la determinación de la clasificación energética que se ha presentado. Se substituye en la oración simbólica anterior el símbolo U (de energía interna) por la definición de la energía interna en la concepción de la misma como magnitud conservativa; tal definición es la siguiente frase *definiens* “magnitud termodinámica tal que para todo sistema siempre existe un supersistema cuyo valor de la misma magnitud se conserva durante el proceso que afecta al sistema dado”. El resultado de la substitución es el siguiente:

Para todo estado z , si el valor para z de la “magnitud termodinámica tal que para todo sistema siempre existe un supersistema cuyo valor de la misma magnitud se conserva durante el proceso que afecta al sistema dado” no se ha conservado durante el proceso,

³¹¹La palabra ‘ligadura’ está tomada en este apartado con la acepción metateórica de Moulines que tiene la misma.

³¹²Moulines, C. Ulises, A logical reconstruction of simple equilibrium thermodynamics, *Erkenntnis* 9, 101-130, 1975.

³¹³Moulines, C. Ulises, *Exploraciones metacientíficas (Estructura, desarrollo y contenido de la ciencia)*, Alianza Editorial, página 241.

entonces existe un estado z' tal que el valor para $z \oplus z'$ de la “magnitud termodinámica tal que para todo sistema siempre existe un supersistema cuyo valor de la misma magnitud se conserva durante el proceso que afecta al sistema dado” sí que se conservaría durante el proceso en el que está inmerso $z \oplus z'$ y que es paralelo al proceso en el que ha estado inmerso z .

La oración resultante es una oración condicional. Una condición para que esta oración acabe de tener un sentido pleno es que se pueda asignar siempre un estado determinado a cada sistema de los implicados en las frases definiens introducidas. El resultado aparente es una oración que simplemente está afectada de redundancia, ya que parece en principio que la ligadura de Moulines (una vez considerada la anterior correspondencia) ya está implicada completamente en la misma concepción de la energía como magnitud conservativa; y la anterior oración no parece, de entrada, que carezca de sentido. Pero considérese la proferencia de la oración anterior para un z muy especial: el estado del Universo.

1.2.3.3.10.1.1. Análisis de la oración α

La oración resultante ahora es la siguiente:

Para el estado z del Universo, si el valor para z de la magnitud termodinámica, tal que para todo sistema siempre existe un supersistema cuyo valor de la misma magnitud se conserva durante el proceso que afecta al sistema dado, no se ha conservado durante el proceso, entonces existe un estado z' tal que el valor para $z \oplus z'$ de la magnitud termodinámica, tal que para todo sistema siempre existe un supersistema cuyo valor de la misma magnitud se conserva durante el proceso que afecta al sistema dado, sí que se conservaría durante el proceso en el que está inmerso $z \oplus z'$ y que es paralelo al proceso en el que ha estado inmerso z .

Aquí se denominará oración α a esta oración. Yo pienso que la oración condicional última es en realidad una oración sin sentido. El motivo global de ello es que creo que el consecuente de la oración carece de sentido, pues no se está en condiciones de asignarle un significado concreto. El síntoma de que hay sinsentido está en que el consecuente es verdadero o es falso en función del camino seguido para acabar abarcando, con los conceptos barajados, las diferentes partes de la oración del consecuente (resultando además que la verdad o falsedad del enunciado es independiente de lo que acaezca en el ámbito de los hechos). Así, dado el juego presente de conceptos, por una parte se puede argumentar que el consecuente siempre es falso, pero por otra parte se puede argumentar que el consecuente siempre es verdadero.

Para justificar que la alternancia de verdad y falsedad en función de cómo se vaya abarcando la oración puede ser síntoma de sinsentido, previamente se examinará el siguiente ejemplo: sea el caso en que se observa una asociación íntima entre un objeto material individualizado y una onda, justificándose así la formación de un par (onda, objeto material); podemos realizar un test que sólo afecte al objeto material, un test de masa, por ejemplo; así, puede que alguien se atreva a decir que, dada la asociación íntima representada por el par (onda, objeto material), la onda tenga una masa determinada; sin embargo, si se establece un test de masa que sólo afecte a la onda, alguien podría decir que la onda no tiene una masa determinada. En este ejemplo resulta que el intento sin sentido de transferir una propiedad de un elemento a otro del par (onda, objeto material) puede dar lugar a conclusiones incompatibles entre sí. Creo que una transferencia análoga acaece en relación a la oración anterior, cuya significación conlleva el establecimiento de la asociación (estado, sistema) -asociación que normalmente se realiza en el ámbito de la termodinámica (muchos autores hablan del estado del sistema)- y el traspaso en los dos sentidos de propiedades de un elemento a otro del par.

N Ahondando más en los pormenores, la clave del problema está principalmente en que según como se vaya abarcando la oración del consecuente resulta que puede ser que, si z es el estado del Universo, se concluya que no existe ningún z' para el que $z \oplus z'$ exista, o bien se concluya lo contrario. Si se concluye que no existe ningún z' para el que exista $z \oplus z'$, entonces el consecuente será falso siempre que z sea el estado del Universo; pero si se concluye que tal z' existe, entonces el consecuente será siempre verdadero (considerando que z es el estado del Universo). Vease primero el camino para concluir que no existe z' tal que exista $z \oplus z'$:

1.2.3.3.10.1.1.1. Argumentación para demostrar que el consecuente de la oración α siempre es falso

Al estado z le corresponde el Universo. Por tanto, al estado z' le ha de corresponder necesariamente un subsistema del Universo o el Universo mismo; desde un punto de vista físico-operacional no tiene sentido plantearse cuál es el estado resultante de combinar el estado de un sistema con el estado de un subsistema suyo, pues el estado del subsistema forma parte intrínseca del estado del sistema; como mucho se podría hablar de sustitución del subsistema con un sistema homólogo al subsistema, pero eso no es una operación de combinación propiamente dicha; por otra parte, sea el caso especial de que z' es el estado del Universo, entonces $z' = z$, pero como la operación de concatenación no es idempotente, en este caso tampoco puede existir $z \oplus z'$. Veamos que es algo que también está abarcado en los postulados de Moulines, para las combinaciones de estados termodinámicos, la inexistencia de $z \oplus z'$ cuando z' es el estado de un subsistema del sistema de z :

Ya se señaló que la operación de concatenación de estados cumple con las propiedades de no idempotencia, conmutatividad y asociatividad; consideremos dos subsistemas S_1 y S_2 que conformen un sistema cualquiera (como puede ser, por ejemplo, el Universo), los estados respectivos serán z_1 y z_2 y necesariamente se cumplirá que $z = z_1 \oplus z_2$ (1), siendo z el estado del sistema conformado; dado que se ha de cumplir la propiedad asociativa, se ha de cumplir que $z = z \oplus (z_1 \oplus z_2) = (z \oplus z_1) \oplus z_2$ (2); el 1er miembro de la igualdad anterior, considerando que $z = z_1 \oplus z_2$, es igual a $z \oplus z$, pero por la propiedad de no idempotencia, queda que el primer miembro no existe; si el primer miembro no existe, para que se cumpla la propiedad asociativa es necesario que el 2º miembro de la igualdad 2 tampoco exista. Ya que, por suposición, z_2 existe, para que el segundo miembro de 2 no exista es necesario que no exista $z \oplus z_1$. Queda demostrado, empleando el formalismo de Moulines, que no puede existir un estado resultante de concatenar el estado de un sistema con el estado de un subsistema suyo cualquiera.

Continuando con la anterior línea de argumentación (tras acabarse el paréntesis), queda demostrado que si z es el estado del Universo, no existe z' tal que exista $z' \oplus z$. Si $z' \oplus z$ no existe, entonces no podrá asignarse ningún valor concreto de energía interna, por lo que no se podrá cumplir con lo que se espera que se haga en vista del símbolo U que se ha substituido en el consecuente de la oración condicional analizada; no faltan filósofos que digan que es posible que se pueda hablar de características de una entidad inexistente; pero, aunque que pueda ser lícito hablar del majestuoso cuerno cono del unicornio, pienso que no se puede hablar del majestuoso cuerno cono del conjunto vacío. En consecuencia, ocurre que no existe ningún z' para el que se cumpla lo indicado en el consecuente (es decir, que se cumpla que esté inmerso en un proceso para el que la energía se conserva). Así, se ha seguido una línea lícita en la que se concluye que el consecuente siempre ha de ser falso, independientemente de lo que acaezca.

1.2.3.3.10.1.1.2. Argumentación para demostrar que el consecuente de la oración α siempre es verdadero

A continuación véase una línea de argumentación lícita en la que se concluye lo opuesto a lo de antes, esto es, que el consecuente siempre es verdadero independientemente de lo que acaezca:

Aunque z sea el estado del Universo ocurre que ello es algo circunstancial. De por sí, el estado z , propiamente dicho, puede tenerlo un sistema que no sea el universo. Esto es, el estado z de por sí ha de ser físicamente combinable con otros estados que se puedan considerar. Así, ha de existir un z' compatible con las leyes físicas tal que exista $z \oplus z'$. Si puede existir $z \oplus z'$, entonces se le puede asignar un valor a la energía del consecuente de la oración condicional que se está analizando. Según la segunda frase definiens que substituye la U de la oración condicional inicial, existe un supersistema SP , correspondiente al sistema correspondiente al estado $z \oplus z'$, tal que su energía no varía (o se conserva). Por tanto, ha de existir un z'' cuya energía se conserva durante un proceso paralelo al que está inmerso $z \oplus z'$. Dado que el sistema de z'' es un supersistema del sistema de $z \oplus z'$, entonces ha de existir un z^* tal que

Por la propiedad asociativa de la operación de concatenación se cumple entonces que $z' = z \oplus (z' \oplus z^*)$, por lo que existe un $z^{**} = z' \oplus z^*$ tal que la energía de $z' \oplus z^{**}$ se conserva, independientemente de lo que acaezca. Así, se concluye que el consecuente siempre es verdadero independientemente de lo que acaezca.

1.2.3.3.10.1.1.3. Conclusión del análisis de la oración α

Al final ocurre que, con lo dado de entrada, tanto se puede argumentar lícitamente que el consecuente siempre es verdadero como que el consecuente siempre es falso. Estos resultados contradictorios de las dos anteriores argumentaciones demuestran que la oración condicional analizada carece de sentido.

La conclusión final de este amplio comentario es que se ha encontrado una oración que tiene pleno sentido en el contexto del concepto de estado y la concepción de energía como función de estado, pero que no tiene pleno sentido si a su contexto conceptual se le añade la concepción de la energía como magnitud conservativa; así, en principio, la concepción de energía como magnitud conservativa ha de mantenerse separada, en función del criterio clasificatorio empleado, de cualquier concepción de energía como función de estado.

1.2.3.3.10.2. Comentarios añadidos respecto a las formulaciones de Moulines

En mi opinión, es por cuestiones lógico-conceptuales que Moulines no adopta el concepto de sistema. El motivo se basa en dos asuntos: a) desde un punto de vista lógico-conceptual el dominio de aplicación de la teoría ha de ser lo más uniforme posible, esto es, ha de estar constituido por objetos de un solo tipo (en realidad también es posible que el universo de referencia esté constituido por objetos de diversos tipos, pero esto comporta una pérdida de idealidad); b) si se propone que la energía es una función primitiva de estado (tal y como hace Moulines), lo más lógico es que el dominio tenga los estados como elementos suyos (con una operación asociada, la de concatenación o combinación). Así, plantearse si ha de añadirse o no otros tipos de objetos al dominio (objetos como, por ejemplo, los sistemas) contravendría la conjunción de a) y b). Así, Moulines optó, creo yo que en función de lo anterior, por un dominio constituido sólo por estados.

Para evitar los problemas surgidos de los análisis de las anteriores oraciones condicionales, podría añadirse una cláusula que exigiera la no existencia de un sistema como el universo; pero ello plantearía dificultades a la aplicación de la regla de Moulines de sólo referirse a estados, y también supondría una limitación severa a las aplicaciones de la teoría termodinámica de Moulines.

Es de notar que la oración correspondiente a la ligadura de Moulines presentada al principio del comentario (ligadura denotada con 'C7' por el mismo Moulines) no

comporta de ninguna manera que la energía del Universo haya de conservarse, ello es así en contraste con el enunciado $\Delta E = Q + W$; el enunciado $\Delta E = Q + W$ sí comporta la conservación de la energía del Universo ya que, por definición, el Universo no interacciona con nada externo a él, con lo que Q es nulo y W es nulo. El que ocurra que la oración C7 de ligadura no comporte la conservación de la energía del Universo es de esperar a priori ya que en la formulación de Moulines no son invocados para nada los conceptos de calor y trabajo. De hecho, el enunciado $\Delta E = Q + W$ sobre la variación de la energía no pertenece a la formulación de Moulines. El mismo Julián Garrido³¹⁴ comenta que Moulines no invoca los conceptos de calor y trabajo. Según Julián Garrido, la axiomatización de Moulines no puede corresponder a la Termodinámica del Equilibrio, precisamente por la carencia en tal axiomatización de los conceptos de calor y trabajo. En palabras de Julián Garrido:

“Aun corregidas de esta manera, estas axiomatizaciones propuestas para la Termodinámica del Equilibrio no lo son en absoluto. La razón de ello es que no consideran conceptos primitivos de la teoría calor y trabajo. Con respecto a estas propiedades de proceso la actitud no es uniforme. A Moulines no se le puede achacar ninguna definición errónea de calor o trabajo, porque estos conceptos no aparecen en su axiomatización.”

Creo que habría que aclarar el porqué la axiomatización de Garrido es más lícita que la de Moulines por el solo hecho de que Garrido baraje los conceptos de calor y trabajo como conceptos primitivos y, sin embargo, Moulines no. Aunque se señalará aquí que no se puede considerar una carencia de la formulación Moulines el que no pueda conllevar que la energía del Universo se conserve. La extensión de la termodinámica de sistemas físicos espacio-temporales de nuestro ámbito para poder afirmar algo sobre el Universo es un tema delicado que no se puede hacer directamente como hizo Clausius. Al final de la parte dedicada al tema de la primera ley termodinámica se verá con más precisión el porqué la extensión de la misma al Universo no se puede hacer a la ligera.

En cualquier caso, está claro que el asunto de la conservación de la energía del Universo no se le escaparía completamente a Moulines si barajara los conceptos de trabajo y calor.

1.2.3.3.11. Lista de formulaciones basadas en el concepto de energía como magnitud asociada a cantidades de entidad propia o independiente (Subconjunto 5.5):

1. Formulación de Tisza
2. Formulación extendida de Tisza
3. Formulación de Prigogine

1.2.3.3.12. Lista de formulaciones en las que no hay explícito un concepto energético (Subconjunto 6):

1. Termodinámica de Jean Perrin
2. Formulación primera de Kelvin
3. Formulación primera de Clausius

1.2.4. SUPERPOSICIÓN DE LAS CLASIFICACIONES ENERGÉTICAS

Los casos correspondientes a la superposición de la clasificación (1, energética I) con la clasificación (1, energética II) son expuestos en la tabla que sigue en la siguiente página:

³¹⁴Garrido Garrido, Julián, Memoria de proyecto de tesis doctoral titulada *Axiomatización de la termodinámica clásica del equilibrio*, Universidad de Granada, 1983, página 124.

(1, energética I)	I. Concibiendo la energía dada como algo que se transfiere	II. Concibiendo la energía dada como algo que no se transfiere
(1, energética II)		
1. Energía como capacidad de un cuerpo de variar su entorno	GRUPO 1.I	GRUPO 1.II = \emptyset
2. Energía como la estricta substancia original del COSMOS	GRUPO 2.I	GRUPO 2.II = \emptyset
3. Energía como pseudosustancia original del COSMOS	GRUPO 3.I	GRUPO 3.II = \emptyset
4. Energía como la substancia original propia de los procesos termodinámicos	GRUPO 4.I	GRUPO 4.II = \emptyset
5.1. Energía como magnitud cuyos valores señalan respectivamente clases cocientes de procesos relacionados con una relación de equivalencia empírica.	GRUPO 5.1.I = \emptyset	GRUPO 5.1.II
5.2 Energía como magnitud cuya derivada temporal es la magnitud-fuerza de la termodinámica	GRUPO 5.2.I = \emptyset	GRUPO 5.2.II
5.3.1 Energía como una de las funciones-magnitud de estado específicamente termodinámicas, y con una serie de propiedades	GRUPO 5.3.1.I = \emptyset	GRUPO 5.3.1.II
5.3.2 Energía como una de las magnitudes producto de una metrización fundamental en el ámbito de los estados termodinámicos	GRUPO 5.3.2.I = \emptyset	GRUPO 5.3.2.II
5.3.3. Energía como la magnitud que determina la acción aplicada a los estados termodinámicos	GRUPO 5.3.3.I = \emptyset	GRUPO 5.3.3.II
5.4. Energía como la magnitud termodinámica conservativa	GRUPO 5.4.I = \emptyset	GRUPO 5.4.II
5.5. Energía como una de las magnitudes termodinámicas asociadas a cantidades de entidad propia (o independientes de otras)	GRUPO 5.5.I $\neq \emptyset$	GRUPO 5.5.II = \emptyset
6. No hay concepto energético	GRUPO 6.I = \emptyset	GRUPO 6.II = \emptyset

TABLA V

NOTA: en esta superposición quedan excluidas, por construcción formal de la misma, las formulaciones que no contienen explícito un término “energía”, ya que si no hay explícito un concepto de energía, no tiene sentido plantearse si la energía se puede transferir o no.

1.2.4.1. Serie de las formulaciones del **GRUPO 1.I** de la anterior superposición de clasificaciones de las formulaciones recopiladas.

1. **Formulación de la teoría microscópica clásica del calor.**

2. **Formulación pseudoyoungniana de la Termodinámica.**

En las historias asociadas a estas formulaciones, la concepción de la energía como capacidad de un cuerpo para variar su entorno, junto con la idea de que esta capacidad puede transmitirse a los cuerpos del entorno, está integrada en un sistema conceptual que posee serios paralelismos con la doctrina aristotélica del movimiento, entendiendo por movimiento algo mucho más general que la locomoción (siendo este último término el que seguramente hubiera empleado Aristóteles para nuestra actual concepción, en su vertiente observacional, de movimiento). Aristóteles escribió³¹⁵ lo siguiente: "... se define el movimiento como el acto del ser que puede hacer o padecer, en cuanto puede hacer o padecer".

La concepción de energía en las formulaciones anteriores es un producto de un proceso de sucesivas síntesis. Tal concepto de energía es el concepto aglutinador asociado a la síntesis de dos concepciones que cada una es, a su vez, otra síntesis de otras concepciones. Una de estas dos concepciones es la síntesis que constituye la mecánica clásica (que abarca a la mecánica newtoniana propiamente dicha) basada en el concepto aglutinador de energía mecánica; la segunda y siguiente síntesis es la síntesis entre la concepción de proceso de trabajo mecánico y la concepción de proceso puramente calorífico, es decir, la síntesis basada en el concepto aglutinador de energía termodinámica.

El camino seguido en estos sucesivos pasos de unificación conceptual pasa por pensar en el concepto de movimiento (en el sentido actual) como un caso particular de un concepto más general: el cambio (o variación). Así, el desarrollo que da lugar a las formulaciones del grupo 1.I da lugar a un sistema conceptual de gran generalidad que ciertamente tiene aspectos que se pueden identificar con la doctrina aristotélica del movimiento (en el sentido de cambio en general no restringido a una pura locomoción). Sin embargo, por la similitud de este sistema conceptual con la mencionada doctrina aristotélica, este sistema conceptual adolece de problemas filosóficos³¹⁶ afines a los problemas filosóficos de la doctrina aristotélica del movimiento³¹⁷.

1.2.4.2. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 1.II:

No hay casos de formulaciones que correspondan al grupo 1.II. Ello no es por casualidad. El motivo por el que ello no es una casualidad es que, considerando los conceptos ahora barajados, se pueden observar directamente numerosos tipos de fenómenos en los que se cumple que la capacidad de un cuerpo de variar su entorno siempre se transmite a los otros cuerpos del entorno (tal y como está previsto en las historias de las formulaciones indicadas), un entorno en el que se produce, según el caso, movimiento, o variaciones de temperatura, o cambios de estado físico. Veamos algunas maneras de cómo se pueden transmitir dicho tipo de capacidad:

1. Si un cuerpo A choca con otro cuerpo B parado, el cuerpo B se moverá en principio si no está ligado a su entorno. Si resultara que el cuerpo B se moviera, éste adquiriría una capacidad de mover otros cuerpos a través de choques de él mismo con terceros cuerpos; por tanto, la capacidad de un cuerpo de mover otros es algo que se puede traspasar en

³¹⁵Véase Aristóteles, al final del capítulo 3 del libro tercero de su obra denominada Física.

³¹⁶En el apartado 20.2.3.3.1.1 ya se comentaron tales problemas filosóficos de las formulaciones de 1.I.

³¹⁷Sobre los problemas filosóficos de la doctrina aristotélica del movimiento, véase, por ejemplo, Russell, Bertrand, *A history of western philosophy*, George Allen and Unwin, London, 1962. (Edición española: Russell, Bertrand, *Historia de la Filosofía occidental*, editorial Aguilar, Madrid, 1973, véase la página 184.).

todos los casos de choques entre cuerpos que no estén sujetos de manera definitiva a su entorno.

2. Si un cuerpo A chocara con otro cuerpo B, y el cuerpo B no se moviera, se sabe que en tal caso se detectaría un aumento de la temperatura de B o bien un cambio de estado físico en B. Si la temperatura de B aumentara, entonces B podrá cambiar la temperatura de terceros cuerpos calentándolos, por lo que se podría decir que B adquiere de A una capacidad de variar su entorno; si lo que pasara en B fuera que se produce un cambio de estado, entonces B aumentaría o disminuiría de volumen (según el caso), con lo que adquiriría la capacidad de desplazar los cuerpos que estuvieran en contacto con él (como ocurre, por ejemplo, en el caso del agua que se convierte en vapor expansivo).

3. Si un cuerpo A se pone en contacto con otro cuerpo B más frío, la temperatura del cuerpo B aumentará o bien cambiará el estado físico de B. Como ya se ha comentado en el punto anterior, en tales circunstancias ocurrirá que a B se le habrá añadido cierta capacidad para variar su entorno.

Se pueden indicar más posibilidades, pero con las tres ya indicadas en principio es suficiente para dar una idea de cómo se transmite de un cuerpo a otro la capacidad de los cuerpos de producir cambios en su entorno.

1.2.4.3. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 2.I

1. Formulación de Ostwald.

Como ya se ha sugerido, al establecerse un punto de vista cuantitativo para la idea de energía, a través del concepto de manifestación espacio-temporal de la misma, se está en condiciones de hablar de transferencias de energía.

Hay que advertir que, cuando se concibe la energía como substancia originaria cósmica, si no se hablara de diferentes tipos de manifestaciones de energía, es decir, si todo fuera pura energía sin más, no sería posible hablar de transferencias de energía, pues para poder hablar de transferencia al menos hay que poder delimitar dos entidades con respecto a las cuales hay transferencia. Por tanto, es ilícito hablar de transferencia en una concepción monista del COSMOS al estilo de Parménides. No obstante, insistiendo una vez más, en la concepción cosmosubstantivista de la energía (de las formulaciones anteriores) se puede hablar de energía manifestada de cierta manera que se transfiere (o traslada) con respecto a otras energías manifestadas de otra manera.

1.2.4.4. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 2.II

No hay ninguna formulación recopilada que sea del grupo 2.II.

Dado que observacionalmente lo que se identifica son manifestaciones energéticas espaciotemporales y no la Energía en sí, siempre cabe hablar de una determinada manifestación energética que se traslada de una zona a otra del espacio.

1.2.4.5. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 3.I

FORMULACIONES NO RELATIVISTAS

1. Formulación clásica de Planck

2. Formulación de Planck de los procesos irreversibles de sistemas homogéneos

3. Formulación clásica extendida de Planck

FORMULACIONES RELATIVISTAS

4. Formulación Planck-Einstein de la Termodinámica relativista especial.

5. Formulación extendida Planck-Einstein de la Termodinámica relativista especial

6. Formulación de Tolman de la termodinámica relativista general

7. Formulación de Lansberg de la Termodinámica relativista especial

La génesis de la concepción de energía en ciertas termodinámicas relativistas, como la formulada por Planck y Einstein, está influenciada por las ideas de Ostwald y del mismo Planck acerca de la Energía. Una señal inequívoca de ello está en la concepción relativista de la materia como una forma de energía. Sin embargo, a través de las fórmulas

relativistas referentes a la cantidad de energía queda claro que depende del observador la cantidad total de energía que se perciba, en todas las formas concebibles. Por tanto, no cabe pensar en la energía prevista, en las formulaciones del grupo 3.I, como una sustancia cósmica en el sentido estrictamente filosófico. Por ello, se emplea aquí el término pseudosustancia para resaltar la especificidad del concepto de Energía en termodinámicas como la formulada por Planck y Einstein.

1.2.4.6. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 3.II

Por razones similares a las expuestas para el grupo 2.II de la superposición de clasificaciones energéticas, no hay casos de formulaciones para el grupo 3.II de la superposición de clasificaciones energéticas.

1.2.4.7. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 4.I

1. Reformulación de la síntesis Kelvin-Clausius
2. Reformulación extendida de la síntesis Kelvin-Clausius
3. Formulación básica tipificada de la Termodinámica
4. Formulación estándar de las generadas de la formulación de Carnot

Desde un punto de vista diacrónico, el dominio en el que se empezó aplicando la idea substantivista de la energía fue el área de los fenómenos termodinámicos y de otros fenómenos, eléctricos, químicos y fisiológicos, relacionados con los primeros. Más tarde, los seguidores de la escuela Energetik de Ostwald expandieron de forma absoluta la concepción substantivista de la energía, aunque los demás siguieron con otras ideas de energía propias de la segunda mitad del siglo XIX. A inicios del siglo XX, con el triunfo del atomismo, empezó a caer en desuso cualquier idea substantivista de la energía.

Incluso restringiéndose al marco de los procesos termodinámicos, la concepción substantivista de energía presenta, como ya se ha indicado, ciertos paralelismos claros con la doctrina aristotélica del hilemorfismo.

1.2.4.8. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 4.II

No hay casos de formulaciones en las que la energía, además de considerarse como la sustancia original propia de los procesos termodinámicos, no se conciba, una vez determinada su manifestación, como algo que no se transfiera. Se supone que el ‘Todo termodinámico’ se subdivide como un puzzle en el que cada pieza representa una determinada cantidad de sustancia caracterizada por algún tipo de manifestación de energía espacio-temporal: observacionalmente nosotros sólo nos podemos fijar en lo que le pasa a las diferentes piezas en cuanto manifestaciones energéticas espacio-temporales. La cantidad de energía manifestada bajo unos determinados parámetros espaciotemporales puede cambiar. Por tanto, observacionalmente podemos tener la percepción de que ha habido una traslación de energía de un sitio a otro, pero esto en realidad no deja de ser una percepción fenoménica.

1.2.4.9. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 5.1.I

No hay casos para este apartado.

1.2.4.10. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 5.1.II

1. Formulación I de Sears-Zemansky
2. Formulación II de Sears-Zemansky
3. Formulación extendida I de Sears-Zemansky
4. Formulación extendida II de Sears-Zemansky
5. Formulación de la termodinámica fenomenológica de Pierre Duhem
6. Formulación clásica de los procesos irreversibles
7. Formulación de Meixner
8. Reformulación de Truesdell de la fundamentación de Clausius
9. Formulación de Hatsopoulos
10. Formulación clásica de los procesos irreversibles.

11. Formulación de las equivalencias termodinámicas de Clausius

12. Formulación heredada de Clausius

13. Formulación de Nernst

1.2.4.11. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 5.2.I

No hay casos para este apartado

1.2.4.12. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 5.2.II

1. Formulación de Truesdell para los procesos homogéneos

2. Formulación de Truesdell para los procesos no homogéneos

3. Formulación auxiliar Truesdell-Gurtin

4. Formulación Coleman-Owen sobre la generalización del contenido de la 2a ley

5. Formulación de la síntesis de Walter Noll de la mecánica del continuo y la termodinámica

6. Formulación de William Alan Day

1.2.4.13. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 5.3.1.I

No hay casos para este apartado

1.2.4.14. Lista de formulaciones recopiladas del grupo 5.3.1.II

1. Formulación clásica de Gibbs

2. Formulación de Carathéodory

3. Formulación extendida de Carathéodory

4. Formulación de Callen de la Termodinámica para los sistemas simples en equilibrio

5. Formulación de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas simples en equilibrio

6. Formulación extendida de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas simples en equilibrio.

7. Formulación de Callen de la Termodinámica para los procesos irreversibles

8. Formulación Callen-Tisza de la Termodinámica

9. Formulación de la representación de las transformadas de Legendre de la energía

10. Formulación de Callen para las fluctuaciones macroscópicas

11. Formulación extendida de Callen de las fluctuaciones macroscópicas

12. Formulación de la representación del potencial de Helmholtz

13. Formulación de la representación entálpica

14. Formulación de la representación del potencial de Gibbs

15. Formulación de la representación de la función $S[1/T]$ tipo de Massieu

16. Formulación I de Moulines (1975) de la Termodinámica del equilibrio

17. Formulación II de Moulines (1987) de la Termodinámica del equilibrio

18. Formulación de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio

19. Formulación termodinámica constitutiva no relativista de I. Müller

20. Formulación neogibbsiana-jaynesiana de la mecánica estadística del equilibrio

21. Formulación clásica extendida de Gibbs

22. Formulación extendida de Carathéodory

23. Formulación Callen-Tisza extendida de la Termodinámica

24. Formulación extendida de la representación de las transformadas de Legendre de la energía

25. Formulación extendida de la representación del potencial de Helmholtz

26. Formulación extendida de la representación entálpica

27. Formulación extendida de la representación del potencial de Gibbs

28. Formulación extendida de la representación de la función $S[1/T]$ tipo de Massieu

29. Formulación extendida de Moulines I (1975) de la termodinámica del equilibrio

30. Formulación extendida de Moulines II (1987) de la termodinámica del equilibrio

31. Formulación extendida de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio

32. Formulación de David Jou

33. Formulación de Truesdell generada de la formulación de Planck para procesos irreversibles en sistemas homogéneos.

34. Formulación jeynesiana de Tsallis

35. Formulación de la sinérgica de Haken

36. Formulación mecánicoestadística de Jaynes

37. Formulación de la sinérgicas de Wunderlin

FORMULACIONES RELATIVISTAS DE LA SERIE

38. Formulación termodinámica constitutiva relativista especial de Müller

39. Formulación de Hawking de la entropía de los agujeros negros

40. Formulación de I. Müller fenomenológica relativista general

41. Formulación jeynesiana de Bekenstein para los agujeros negros

1.2.4.15. Lista de formulaciones del grupo 5.3.2.I:

No hay casos

1.2.4.16. Lista de formulaciones del grupo 5.3.2.II:

1. Formulación Falk-Jung para los sistemas termodinámicos

2. Formulación de Falk

3. Formulación de Giles

4. Extensión galileana de la formulación de Giles

FORMULACIONES RELATIVISTAS DE LA SERIE

5. Propuestas de J. L. Anderson en el campo de la Termodinámica relativista especial

6. Propuesta de van Kampel para la termodinámica relativista

7. Extensión relativista de la formulación de Giles

1.2.4.17. Lista de formulaciones del grupo 5.3.3.I:

No hay casos

1.2.4.18. Lista de formulaciones del grupo 5.3.3.II:

1. Formulación de Born

2. Formulación extendida de Born

3. Formulación I de Buchdahl

4. Formulación II de Buchdahl

5. Formulación I extendida de Buchdahl

6. Formulación II extendida de Buchdahl

7. Formulación termodinámica de Owen para los cuerpos fluidos homogéneos.

8. Formulación termodinámica de Owen extendida más allá de los fluidos homogéneos

9. Formulación de Serrin

10. Formulación de Truesdell y Baratha para una ciencia de las máquinas térmicas

11. Formulación de Ricou para los procesos no cíclicos.

FORMULACIONES RELATIVISTAS DE LA SERIE

12. Formulación Ott-Arzelies-Möller de la termodinámica relativista

1.2.4.19. Lista de formulaciones del grupo 5.4.I:

No hay casos

1.2.4.20. Lista de formulaciones del grupo 5.4.II:

1. Formulación de las máximas termocsmológicas de Clausius

1.2.4.21. Lista de formulaciones del grupo 5.5.I:

1. Formulación de Tisza

2. Formulación extendida de Tisza

3. Formulación de Prigogine

1.2.4.22. Lista de formulaciones del grupo 5.5.II:

No hay casos

1.2.4.23. Lista de formulaciones del grupo 6.I:

No hay casos

1.2.4.24. Lista de formulaciones del grupo 6.II:

No hay casos

¡Aviso especial sobre 6.I y 6.II!: el hecho de que no haya casos ni en 6.I ni en 6.II no quiere decir que no haya formulaciones sin magnitud energética. Lo que ocurre es que al no haber magnitud energética en estas formulaciones, no puede haber ninguna de las mismas que implique el traspaso energético así como tampoco puede haber ninguna de las mismas en donde se implique una magnitud energética en la que no está implícita el concepto de traspaso energético.

1.3. CLASIFICACIÓN ENTRÓPICA POR EL DOMINIO DEL CONCEPTO ENTRÓPICO

PRIMER NIVEL CLASIFICATORIO

Grupo 1: formulaciones en las que está explícito un concepto entrópico

Grupo 2: formulaciones en las que no aparece explícito ningún concepto entrópico o bien el dominio de aplicación del mismo no está explícito

Nota: como ya se sugirió, el que no se defina un concepto entrópico fuera del equilibrio no quiere decir que la formulación no abarque el no equilibrio.

2º NIVEL CLASIFICATORIO

Excluyendo el grupo 2, sólo en el grupo 1 del primer nivel clasificatorio hay nuevas distinciones:

Grupo 1.1: formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico atañe a los sistemas homogéneos o a los sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos.

Grupo 1.2: formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico incluye los sistemas homogéneos, los sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos y los sistemas que no pueden formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos.

La yuxtaposición de sistemas consiste en la formación de un nuevo sistema a partir de otros mediante una operación física. Para que la operación de yuxtaposición sea experimentalmente realizable es necesario que implique un número finito de operaciones. Hay sistemas físicamente posibles que no pueden formarse mediante yuxtaposición finita de sistemas homogéneos. Por ejemplo, está el caso de una barra metálica calentada por un extremo, que permanece a temperatura constante, que tiene asociada a su largo una distribución constante de temperaturas continuamente variante de un extremo a otro. De manera experimental no hay manera de constituir dicho sistema mediante sistemas homogéneos a diferentes temperaturas. Dado que entre dos puntos de la barra hay siempre un punto intermedio a temperaturas diferentes a los dos anteriores, sería necesario disponer de un conjunto infinito de subsistemas homogéneos para formarla en las condiciones indicadas; pero un conjunto infinito de subsistemas homogéneos inevitablemente conlleva un conjunto infinito de yuxtaposiciones (suponiendo el mejor de los casos en que bastara con simples yuxtaposiciones para conseguir la barra indicada).

En el tema de la yuxtaposición de sistemas homogéneos hay que distinguir diferentes casos según el tipo de sistema homogéneo considerado (adiabáticos, abiertos, cerrados, isoterms, etc.). El caso anterior de la barra metálica correspondería a la yuxtaposición de sistemas homogéneos abiertos isoterms por los que hay flujo de calor.

En el grupo 1.2, tanto en lo que respecta a la concepción clausiana como a la gibbsiana, hay formulaciones cuyo nombre sólo se diferencia de una del grupo 1.1. por el adjetivo

'extendida'. Esto quiere decir que son formulaciones producto de añadir a una del grupo 1.1. lo que se denomina una hipótesis de equilibrio local. En el grupo de las diferentes formulaciones extendidas se puede distinguir dos tipos de hipótesis locales: el tipo de hipótesis local de concepción clausiana y el tipo de hipótesis local de concepción gibbsiana. Para el tipo de hipótesis local de concepción clausiana hay dos hipótesis locales diferentes; y para el tipo de hipótesis local de concepción gibbsiana sólo hay en principio una hipótesis local.

Caso 1 de hipótesis clausiana de equilibrio local, que consiste en la siguiente serie de postulados auxiliares:

0. Existen sistemas en estado de no equilibrio que pueden obtenerse como resultado de la composición de sistemas en equilibrio.

1. Sea S (entropía) una magnitud que cumpla con las siguientes condiciones:

a) Si al sistema considerado sólo le corresponde una sola temperatura T en cada estado, entonces se cumple

$$dS = \frac{dQ_{reversible}}{T}; dU = dQ + dW$$

b) El valor de la entropía en un sistema compuesto por sistemas en equilibrio es igual a la suma de los respectivos valores de entropía de los sistemas en equilibrio que componen el sistema compuesto (propiedad de aditividad).

Entonces se cumple siempre que es positivo o nulo el incremento del valor de la entropía de un sistema adiabático que pase por un proceso irreversible.

Caso 2 de hipótesis clausiana de equilibrio local, que consiste en la siguiente serie de postulados auxiliares:

0. Existen sistemas en estado de no equilibrio que pueden obtenerse como resultado de la composición de sistemas en equilibrio.

1. Sea S (entropía) una magnitud que cumpla con las siguientes condiciones:

a) Si al sistema considerando sólo le corresponde una sola temperatura T en cada estado, entonces se cumple

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{reversible}}{T}$$

b) El valor de la entropía en un sistema compuesto por sistemas en equilibrio es igual a la suma de los respectivos valores de entropía de los sistemas en equilibrio que componen el sistema compuesto (propiedad de aditividad).

Entonces se cumple siempre que es positivo o nulo el incremento del valor de la entropía de un sistema adiabático que pase por un proceso irreversible.

En el caso de las formulaciones afectadas de una concepción gibbsiana, la hipótesis de equilibrio local consiste en la siguiente serie de postulados auxiliares:

0. Existen estados de no equilibrio que pueden obtenerse concatenando estados de equilibrio.

1. La entropía es una de las funciones primitivas de estado de todos los estados que pueden obtenerse concatenando estados de equilibrio.

2. El valor de la entropía de un estado es igual a la suma de los valores de las entropías de los estados concatenados.

3. Si al estado considerado sólo le corresponde una sola temperatura T , se cumple

$$dS = \left(\frac{dU}{T} \right) + \left(\frac{P}{T} \right) dV$$

4. Fijado el valor de la energía interna, el valor de la entropía en función de los parámetros de estado es un máximo.

Observación sobre el punto 4: hay varios postulados que en principio se supone que son intercambiables con el enunciado del punto 4 anterior; estos postulados están indicados en las diferentes formulaciones gibbsianas.

En general, si la entropía se concibe como magnitud primitiva, se dirá que la formulación correspondiente está regida por una concepción gibbsiana; y si la entropía no se concibe como magnitud primitiva sino como magnitud definida en función del calor transferido, entonces se dirá que la formulación correspondiente está regida por una concepción clausiana.

Tercer nivel clasificatorio

Tanto para el grupo 1.1 anterior como para el grupo 1.2 se realizan tres distinciones más.

Para el grupo 1.1 se puede establecer la siguiente partición:

1.1.1) Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico se restringe exclusivamente a los estados de equilibrio.

1.1.2) Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico va más allá de los estados de equilibrio pero sin llegar a cubrir todos los estados físicamente posibles.

1.1.3) Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico es el de todos los estados posibles.

El concepto de estado de equilibrio no es algo que esté definido con precisión desde un punto de vista ontológico (como ya afirma Truesdell). Normalmente, desde un punto de vista operativo, se consideran a los estados de equilibrio como aquellos que necesitan el mínimo número de parámetros para ser determinados.

Normalmente se dice que un sistema está en equilibrio cuando los valores de sus parámetros no varían después de haber eliminado todas las ligaduras. Sin embargo, parece que nunca no se puede decir taxativamente que se han eliminado las ligaduras. Por ejemplo, de un gas que queda un tiempo indefinido encerrado en un recipiente se dice que ha llegado al equilibrio; pero, ¿acaso no es una ligadura el propio volumen del recipiente que lo contiene?

Para el grupo 1.2 se puede establecer la siguiente partición:

1.2.1) Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico se restringe al de todos los estados que sean resultado de la concatenación de estados de equilibrio.

1.2.2) Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico va más allá del de los estados que son resultado de la concatenación de estados de equilibrio, pero sin llegar a cubrir todos los estados físicamente posibles.

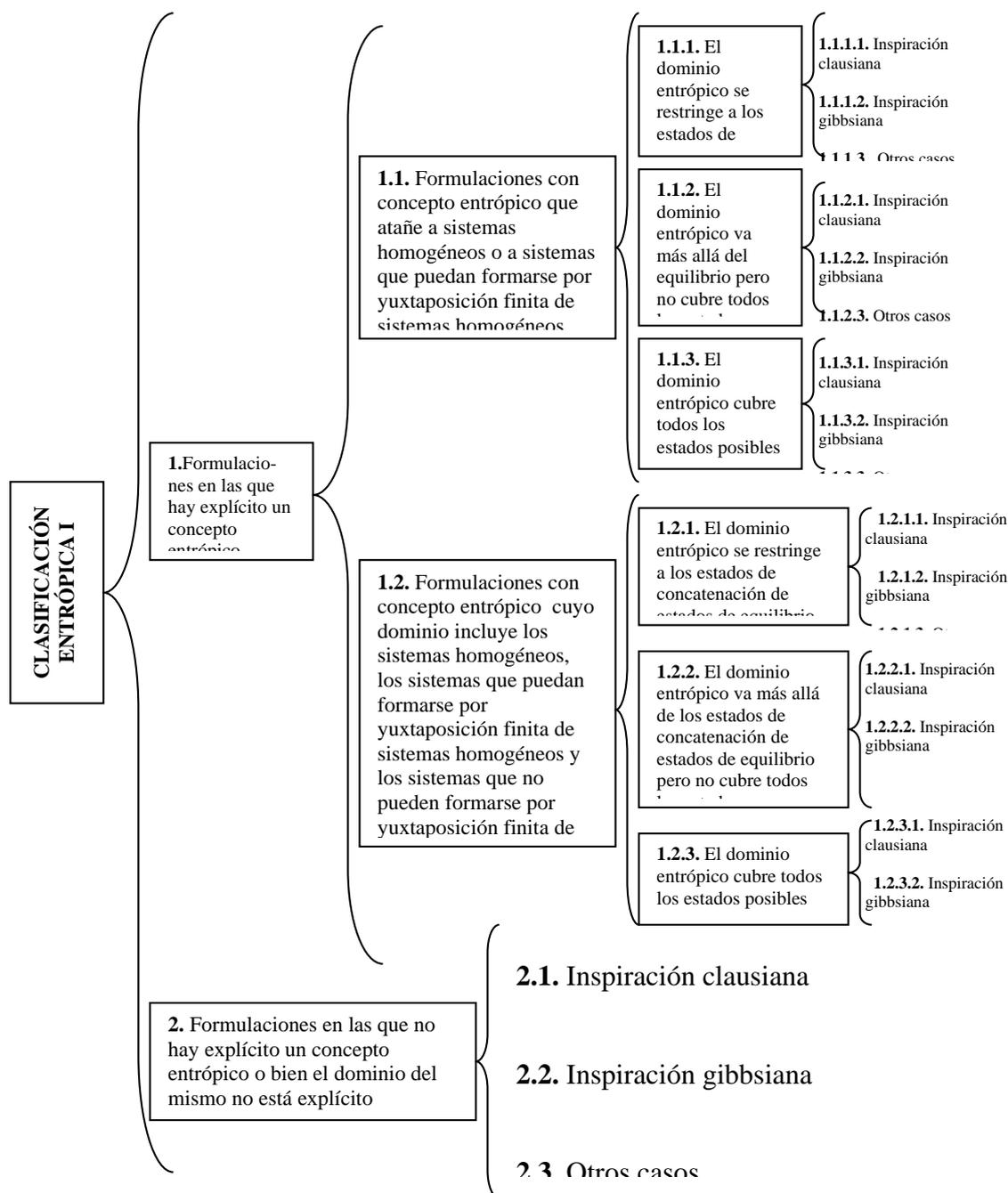
1.2.3) Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico es el de todos los estados físicamente posibles.

Cuarto nivel clasificatorio:

Para cada subgrupo de los anteriores, incluido el 2, hay por igual estas distinciones:

- a) Formulación regida con concepción clausiana
- b) Formulación regida con concepción gibbsiana
- c) Resto de casos

Véase nuevamente la clasificación entrópica por el dominio del concepto entrópico, pero esta vez presentada en cuadro sinóptico (ver página siguiente):



ESQUEMA 9

1.3.1. PARTICIÓN DEL CONJUNTO DE LAS FORMULACIONES, SEGÚN LA CLASIFICACIÓN ENTRÓPICA POR EL DOMINIO DEL CONCEPTO ENTRÓPICO:

La partición que se indica a continuación es, en realidad, resultado de superponer dos clasificaciones. La partición corresponde a la superposición de la clasificación primera (esto es, a la establecida por el tipo de mecánica implicada) y la clasificación entrópica I expuesta en el cuadro sinóptico anterior.

GRUPO 1.1.1:

Formulaciones en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico atañe a sistemas homogéneos en estado de equilibrio o a sistemas en equilibrio formados por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos:

1. Con concepción clausiana

1. Termodinámica clásica de Planck

2. Reformulación de la síntesis Kelvin-Clausius

3. Formulación tipificada básica de la termodinámica
4. Formulación termodinámica I de Sears-Zemansky
5. Formulación termodinámica II de Sears-Zemansky
6. Formulación de Born
7. Formulación de Meixner

FORMULACIONES RELATIVISTAS

8. Formulación Planck-Einstein de la termodinámica relativista especial

Observaciones: hay que considerar que el hecho de que una formulación no trate la entropía en el no equilibrio no quiere decir que no trate el no equilibrio (véase la formulación de Meixner); en los postulados básicos de Meixner no está indicada la entropía, pero de lo que dice Meixner se colige que de su formulación se puede inferir una entropía que sólo atañe al equilibrio.

2. Con concepción gibbsiana

1. Formulación de Tisza
2. Formulación clásica de Gibbs
3. Formulación de Callen para los sistemas simples en equilibrio
4. Formulación de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas simples en equilibrio
5. Formulación de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio
6. Formulación Callen-Tisza de la termodinámica
7. Formulación de la representación de las transformadas de Legendre de la energía
8. Formulación de la representación del potencial de Helmholtz
9. Formulación de la representación entálpica
10. Formulación de la representación del potencial de Gibbs
11. Formulación de la representación de la función $S[1/T]$ del tipo de Massieu
12. Formulación I de Moulines (1975) de la termodinámica del equilibrio
13. Formulación II de Moulines (1987) de la termodinámica del equilibrio

FORMULACIONES RELATIVISTAS

14. Formulación de Hawking para la termodinámica de los agujeros negros

3. Otras concepciones

1. Formulación I de Buchdahl
2. Formulación II de Buchdahl
3. Formulación de Carathéodory

Grupo 1.1.2: Formulaciones para sistemas homogéneos o *sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos* en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico va más allá del equilibrio pero sin cubrir todos los estados posibles:

1. De inspiración clausiana

1. Formulación de Planck para procesos irreversibles de sistemas homogéneos
2. Formulación de Owen para los cuerpos fluidos homogéneos
3. Formulación termodinámica de Owen más allá de los cuerpos fluidos homogéneos

2. De inspiración gibbsiana

1. Formulación de Callen para las fluctuaciones macroscópicas

3. Otros casos

Grupo 1.1.3: Formulaciones para sistemas homogéneos o sistemas formados por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico cubre todos los estados posibles:

1. De inspiración clausiana

1. Formulación de Truesdell para los procesos homogéneos

2. Formulación de Truesdell generada de la formulación de Planck para procesos irreversibles en sistemas homogéneos.

2. De inspiración gibbsiana

3. Otros casos

Grupo 1.2.1:

Formulaciones para sistemas homogéneos, para *sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos* y para **sistemas que no pueden formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos, en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico se restringe a los estados de concatenación de estados de equilibrio.**

1. De inspiración clausiana

1. Formulación clásica extendida de Planck
2. Formulación de Nernst
3. Reformulación extendida de la síntesis Kelvin-Clausius
4. Formulación termodinámica extendida I de Sears-Zemansky
5. Formulación termodinámica extendida II de Sears-Zemansky
6. Formulación extendida de Born
7. Formulación de la termodinámica fenomenológica de Pierre Duhem
8. Formulación clásica de los procesos irreversibles
9. Formulación de Truesdell y Baratha para una ciencia de las máquinas térmicas
10. Reformulación de Truesdell de la fundamentación de Clausius
11. Formulación de las equivalencias termodinámicas de Clausius
12. Formulación heredada de Clausius
13. Formulación de las máximas termocosmológicas de Clausius

FORMULACIONES RELATIVISTAS

14. Formulación extendida Einstein-Planck de la termodinámica relativista especial
15. Formulación de Tolman de la termodinámica relativista general
16. Formulación de Lansberg de la termodinámica relativista especial
17. Formulación Ott-Arzelies-Möller de la termodinámica relativista especial

Observaciones:

1. No se incluye una formulación básica tipificada extendida de la termodinámica, ya que el hecho de que sea básica implica no incluir la hipótesis local.

2. De inspiración gibbsiana

1. Formulación extendida de Tisza
2. Formulación de Prigogine
3. Formulación clásica extendida de Gibbs
4. Formulación de Callen para los procesos irreversibles
5. Formulación extendida de Callen para los sistemas formados por yuxtaposición de sistemas simples en equilibrio
6. Formulación extendida de la generalización termodinámica de Callen para estados de equilibrio
7. Formulación extendida de Callen-Tisza de la termodinámica
8. Formulación extendida de la representación de las transformadas de Legendre de la energía
9. Formulación extendida de la representación del potencial de Helmholtz
10. Formulación extendida de la representación entálpica
11. Formulación extendida de la representación del potencial de Gibbs
12. Formulación extendida de la representación de la función $S[1/T]$ del tipo de Massieu
13. Formulación I de Moulines (1975) extendida de la termodinámica del equilibrio
14. Formulación II de Moulines (1987) extendida de la termodinámica del equilibrio

15. Formulación de Hatsopoulos

3. Otros casos

1. Formulación extendida I de Buchdahl
2. Formulación extendida II de Buchdahl
3. Formulación extendida de Carathéodory
4. Formulación neogibbsiana-jaynesiana de la mecánica estadística del equilibrio
5. Formulación Falk-Jung para los sistemas termodinámicos
6. Formulación de Falk
7. Formulación jeynesiana de Tsallis
8. Formulación mecánicoestadística de Jaynes

FORMULACIONES RELATIVISTAS

9. Formulación jeynesiana de Bekenstein para los agujeros negros

Grupo 1.2.2:

Formulaciones para sistemas homogéneos, para *sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos* y para sistemas que no pueden formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos, en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico va más allá de los estados de concatenación de estados de equilibrio pero no cubre todos los estados físicamente posibles.

1. De inspiración clausiana

- 1. Formulación de William Alan Day
- 2. Formulación termodinámica constitutiva no relativista de I. Müller
- 3. Formulación de la sinérgica de Haken
- 4. Formulación de la sinérgica de Wunderlin

FORMULACIONES RELATIVISTAS

-3. Formulación termodinámica constitutiva relativista especial de I. Müller

2. De inspiración gibbsiana

1. Formulación de David Jou
2. Formulación extendida de Callen de las fluctuaciones macroscópicas

3. Otros casos

Grupo 1.2.3:

Formulaciones para sistemas homogéneos, para sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos y *para sistemas que no pueden formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos*, en las que el dominio de aplicación del concepto entrópico cubre todos los estados físicos posibles.

1. De inspiración clausiana

1. Formulación de Giles
2. Formulación de la extensión galileana de Giles
3. Formulación de Truesdell de los procesos no homogéneos
4. Formulación auxiliar Truesdell-Gurtin
5. Formulación de Serrin
6. Formulación Coleman-Owen sobre la generalización del contenido de la 2ª ley
7. Formulación de Ricou para los procesos no cíclicos
8. Síntesis de Walter Noll de la mecánica del continuo y la Termodinámica

FORMULACIONES RELATIVISTAS

9. Propuesta de J.L. Anderson en el campo de la termodinámica relativista especial
10. Propuesta de Van Kampel para la termodinámica relativista
11. Extensión relativista especial de la formulación de Giles

2. De inspiración gibbsiana

NO SE HAN OBSERVADO CASOS

Observaciones: es posible que la entropía de una formulación se defina para todo estado posible pero que sus postulados se restrinjan a menos estados (véase la formulación anterior)

3. Otros casos

Grupo 2: formulaciones en las que no aparece explícito ningún concepto entrópico o bien el dominio de aplicación del mismo no está explícito

1. Inspiración clausiana

1. Formulación generada del enunciado de Clausius

Observaciones: la fórmula de Ostwald está en la línea de las formulaciones “no metrizadas” de Rudolf Clausius

2. Inspiración gibbsiana

3. Otros casos

1. Formulación de Ostwald

2. Formulación de la teoría microscópica clásica del calor

3. Formulación pseudoyoungniana de la termodinámica

4. Formulación estándar de las generadas de la formulación de Carnot

5. Formulación de **Jean Perrin**

6. Formulación primaria de **Kelvin**

FORMULACIONES RELATIVISTAS

7. Formulación de I. Müller fenomenológica relativista general

1.4. SOBRE LAS RELACIONES ENTRE LAS DIFERENTES CONCEPCIONES ENTRÓPICAS

Se puede ver que es posible exponer como dos asuntos con paralelismos claros el de la entropía y el de la energía. Sin embargo, este proceder no es común; de hecho, lo habitual es que queden ambos conceptos como dos asuntos bien diferenciados, excepto en el caso de las formulaciones de la línea de Gibbs. Desde el punto de vista macroscópico podemos distinguir tres tipos de formulaciones: aquellas que acatan o intentan extender la concepción entrópica de la síntesis Kelvin-Clausius, aquellas que toman la entropía como una función de estado y aquellas que intentan partir de las ideas de Carnot, aunque substrayendo asuntos considerados espúreos que no obstante transmitieron Kelvin y Clausius.

1.5. SUPERPOSICIÓN DE LA CLASIFICACIÓN CORRESPONDIENTE AL PAR (I, ENERGÉTICA II) Y LA CLASIFICACIÓN ENTRÓPICA POR EL DOMINIO DEL CONCEPTO ENTRÓPICO.

Esta superposición queda sintetizada en la tabla que figura en este apartado, que es la que sigue a la serie de explicaciones, sobre el funcionamiento de la misma, que aparecen en esta página y en la siguiente.

La tabla mencionada está confeccionada a partir de la superposición de la clasificación denominada (I, energética II) y de la clasificación basada en los respectivos dominios entrópicos. Cada una de las celdas blancas de la tabla representa uno, y sólo uno, de los grupos de la superposición de las dos clasificaciones señaladas anteriormente. En cada una de dichas celdas blancas está el número de formulaciones, de las recopiladas, que pertenecen al grupo representado por la celda dada.

En la serie de las tres celdas superiores están los títulos del primer nivel de la división de formulaciones de la clasificación entrópica. Estos títulos son los siguientes:

A) Formulaciones con concepto entrópico que atañe a sistemas homogéneos o a sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos; B) formulaciones con concepto entrópico cuyo dominio incluye los sistemas homogéneos, los sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos y los sistemas que no puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos; C)

formulaciones en las que no aparece explícito ningún concepto entrópico o bien no está explícito el dominio de aplicación del mismo.

Bajo la celda del grupo A anterior hay tres celdas para distinguir entre tres casos: en la formulación dada el dominio entrópico se restringe a los estados de equilibrio; o bien el dominio entrópico va más allá del equilibrio pero no cubre todos los estados posibles; o bien el dominio entrópico coincide con todos los estados posibles. Debajo de la celda del grupo B anterior hay otras tres celdas para distinguir entre tres casos: en la formulación dada el dominio entrópico se restringe a los estados de concatenación de estados de equilibrio; o bien el dominio entrópico va más allá de los estados de concatenación de estados de equilibrio pero no cubre todos los estados posibles; o bien el dominio entrópico coincide con todos los estados posibles. Debajo de la celda del grupo C anterior hay otras tres celdas para distinguir entre tres casos: la formulación es de inspiración clausiana; la formulación es de inspiración gibbsiana; la formulación corresponde a otro caso diferente de los dos anteriores.

Se denomina D al dominio entrópico de una formulación dada; se denomina E_q al conjunto de estados de equilibrio; se denomina U (de Universo) al conjunto de todos los estados posibles; se denomina $E(E_q)$ al conjunto de estados obtenidos por yuxtaposición de estados de equilibrio. Para indicar, por ejemplo, que el dominio D entrópico va más allá del dominio de estados de concatenación de estados de equilibrio pero sin llegar a cubrir todos los estados posibles se utiliza la expresión “ $U \supset D \supset E(E_q)$ ”.

Debajo de la primera celda que está debajo de la celda del grupo A anterior, hay otras tres celdas para distinguir entre tres casos: la formulación dada es de inspiración clausiana, en cuanto a su concepto entrópico; la formulación dada es de inspiración gibbsiana, en cuanto a su concepto entrópico; la formulación corresponde a otro caso diferente de los dos anteriores. Ocurre lo mismo para cada una de las cinco siguientes celdas (en la dirección horizontal) a la primera celda que está debajo de la celda del grupo A anterior.

Si una celda blanca, escogida de la cuadrícula de la tabla, estuviera en una columna encabezada con una celdilla de color turquesa denotada con 2 que a su vez estuviera debajo de una celda de color amarillo denotada con 3 (la cual, a su vez, está debajo de la celda amarillo claro denotada con 1), se diría entonces que la celda pertenece a la columna 1.3.2, esto es, a la columna de las siguientes formulaciones:

Formulaciones con concepto entrópico que atañe a sistemas homogéneos o a sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos, tal que $D = U$, y tal que además el concepto entrópico está regido por una concepción gibbsiana.

En lo que respecta a la celda del grupo C anterior (de color amarillo claro), su parte inferior colinda con tres celdas numeradas con los números 1, 2, 3. El dígito 1 corresponde al caso de inspiración clausiana; el dígito 2 corresponde al caso de inspiración gibbsiana; el dígito 3 corresponde a los otros casos diferentes al de 1 y al de 2.

En la columna situada en el extremo izquierdo de la tabla (columna de color turquesa) están los títulos de la partición de la clasificación energética II (ya explicada). Cada celda correspondiente a uno de dichos títulos colinda por la derecha con dos celdas numeradas con los números 1, 2. Estos dos números corresponden a las subdivisiones, ya vistas en la clasificación energética II dada, de si la formulación es no relativista (1) o relativista (2). Si una celda blanca escogida de la tabla estuviera en una fila encabezada con un 1 que a su vez estuviera al lado de la celda correspondiente al título indicado con 5.2 (que es el sexto título de la columna empezando por arriba), se diría que la celda pertenece a la fila 5.2.1, y se diría también que la celda corresponde a un grupo incluido en el grupo de formulaciones cuyo concepto energético corresponde a concebir la energía

como magnitud cuya derivada temporal sea la magnitud-fuerza de la termodinámica, dentro de una perspectiva mecánico-clásica.

En definitiva, si una celda blanca resulta que está en la fila 5.3.1.2 y en la columna 1.2.3, entonces se dirá que se trata de la celda (5.3.1.2, 1.2.3); y el grupo de formulaciones correspondiente a esta celda será denotado con '(5.3.1.2, 1.2.3)'. Así, el grupo (5.3.1.2, 1.2.3) será el grupo de formulaciones en que la energía se concibe como una de las funciones-magnitud de estado específicamente termodinámicas con una serie de propiedades, bajo una mecánica relativista, ocurriendo además que la misma formulación es de las formulaciones con concepto entrópico que atañe a sistemas homogéneos o a sistemas que puedan formarse por yuxtaposición finita de sistemas homogéneos, tal que $U \supset D \supset E_q$ y tal que el concepto entrópico ni es de inspiración clausiana ni es de inspiración gibbsiana.

Como ya se ha indicado, el número que aparece en cada una de las celdas blancas (celdas que son representantes de grupos de formulaciones) indica precisamente el número de formulaciones (de entre las recopiladas) que pertenecen al grupo que indica la celda en cuestión.

Después de la tabla cuadrículada que aparece en la página siguiente, están escritas las respectivas series de formulaciones de los grupos que conforman la partición correspondiente a dicha tabla cuadrículada. No obstante, para evitar malgastar demasiado espacio, sólo están expuestos aquellos grupos que no están vacíos (es decir, aquellos cuya celda contiene un número diferente de 0).

Comentarios respecto de la tabla de la página siguiente:

Uno de los asuntos que saltan a la vista es el siguiente: del grupo de formulaciones en las que la energía se concibe como substancia original del COSMOS, la formulación de Ostwald figura en el grupo de formulaciones en las que la entropía no está explícita pero sí implícita. Esto fue demostrado por Planck. Precisamente en la obra de Planck donde se explica su formulación clásica está explicado como se construye el concepto de entropía partiendo de postulados similares a los de Ostwald.

1.6 OBSERVACIONES GENERALES

Por mi parte está la creencia de que se ha concluido que seguro que no todas las formulaciones termodinámicas son intercambiables (en el sentido de que invocan un mismo contenido físico). Ahora bien, puede efectuarse una reinterpretación de los términos de una formulación (y sin realizar cambios en los significados de los términos externos a la formulación dada), de manera que la formulación invoque una nueva historia. La consideración de esta posibilidad es importante, porque hay casos fundamentales en la evolución histórica de la Termodinámica y la Física estadística que precisamente consisten en reinterpretaciones de unas mismas ristas de signos. Por ejemplo, hay formulaciones en vigor actualmente cuyas ristas de signos son idénticas a las de partes substanciales de las formulaciones que escribió Clausius. Pero, no obstante, las ideas actuales asociadas a tales ristas de signos son diferentes, incluso en aspectos esenciales, a las ideas que Clausius pensaba cuando escribía tales ristas de signos; así, a la hora de saber qué invoca una formulación es muy importante el factor correspondiente a las convenciones sobre el uso de las palabras y las construcciones de las oraciones.

Un asunto paralelo en relación al anterior párrafo es que hay autores que presentaron nuevas ideas, respecto a las de sus predecesores, sin molestarse en crear una nueva formulación adecuada para tales ideas. Así, respecto al tema de la formulación se limitaron a recoger la parte de alguna formulación ya establecida cuya estructura se "adaptase" mínimamente a sus nuevas ideas, desechando lo que no se "adaptaba" y prefiriendo pensar que esa parte desechada era superflua. Un ejemplo claro de todo esto

está en lo que se ha hecho con las formulaciones de Clausius. Clausius presentó dos formulaciones que él mismo consideró equivalentes; sin embargo, actualmente una de esas dos formulaciones no se utiliza porque no se ha podido “adaptar” a posteriores concepciones, mientras que de la otra formulación se ha tomado una parte importante que ha sido “adaptada” a nuevas concepciones que aquí se denominan neoclausianas.

Si dos formulaciones no invocan el mismo contenido físico, al menos se puede plantear por separado dos clasificaciones de casos posibles:

1.6.1. Clasificación I, de casos, dadas dos formulaciones no intercambiables

I.a) Las dos formulaciones expresan dos historias tal que una posee ideas incompatibles con ideas de la otra.

I.b) Las dos formulaciones expresan dos historias entre las que no hay ideas incompatibles entre sí.

1.6.1.1. Un caso de incompatibilidad entre historias termodinámicas

Los casos de I.a, los de incompatibilidades entre historias termodinámicas, son en principio los más interesantes de examinar respecto al proyecto de tesis. De hecho, puede afirmarse que se dan dichos casos. Por ejemplo, hay incompatibilidades entre la historia de la Termodinámica relativista general y la de la Termodinámica no relativista. La diferencia entre las respectivas mecánicas en que se basan posibilita en principio el origen de incompatibilidades, pues una se basa en la mecánica clásica newtoniana y la otra en la mecánica de la teoría general de la relatividad. Ocurre que las incompatibilidades y diferencias entre estas mecánicas conllevan incompatibilidades entre las susodichas historias termodinámicas. Lawrence Sklar³¹⁸ presenta de manera casi tácita un caso de incompatibilidad, diciendo que la expansión de un sistema ordinario no “funciona” igual, desde un punto de vista termodinámico, que la expansión cósmica del Universo. Sklar presenta³¹⁹ dos interesantes resultados de R. Tolman. Tolman infirió³²⁰ que en una expansión libre e irreversible de un gas relativista puede darse el caso de que la entropía no aumente; similar conclusión también la extrajo³²¹ Tolman para una expansión de radiación electromagnética considerada en el contexto de la Relatividad general; sin embargo, en la Termodinámica no relativista, al contrario que la relativista general, no cabe el caso de una entropía que no crezca en una expansión irreversible.

Tolman indica³²², de manera más explícita que Sklar, que hay una incompatibilidad entre la termodinámica no relativista y la termodinámica relativista general. El caso especial de expansión irreversible relativista general, en el que no crece la entropía de un gas, es un caso que se presenta en el contexto de los modelos cosmológicos homogéneos no estáticos. La línea argumental que Tolman³²³ presenta viene a ser la siguiente:

Se interpreta que la expansión del Universo siempre será una expansión en la que no se puede hablar ni de “salidas” ni de “entradas” de calor (caso de expansión adiabática). En el caso de expansión adiabática en un modelo como el señalado, de la versión relativista general de Tolman de la 1ª Ley se infiere que se contrarrestan dos términos que influyen en la fórmula de la variación de la entropía. Analizando la fórmula de variación de la entropía, y considerando lo susodicho, se llega a la conclusión de que es posible que todos los términos de la fórmula de la variación de la entropía se contrarresten, con lo que es posible que la variación de entropía sea nula a pesar de la irreversibilidad de la expansión.

³¹⁸Sklar, Lawrence, páginas 303 y 304 de *Physics and Chance*, Cambridge University Press, 1998.

³¹⁹Ibidem.

³²⁰Tolman R., *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*, Oxford: Oxford University Press, 1966.

³²¹Ibidem.

³²²Ibidem.

³²³Ibidem.

Tolman³²⁴ comenta que las diferencias mencionadas, entre los resultados para expansiones, se deben a que la termodinámica no relativista no está vinculada a una teoría completa de la gravitación.

También se han observado incompatibilidades entre diferentes formulaciones de la Termodinámica relativista especial. Por ejemplo hay incompatibilidad entre las formulaciones de la línea de la formulación Planck-Einstein de la Termodinámica relativista especial y la de Einstein de 1952. También hay incompatibilidad entre la formulación Planck-Einstein de la Termodinámica relativista especial y la formulación Ott-Arzelies-Möller de la Termodinámica relativista especial.

-

³²⁴Ibídem, página 321.

2

CONSTRUCCIÓN DE RICOU DE LA MAGNITUD E ➤ **Comentarios previos:**

Como ya se ha indicado en otras partes de esta recopilación, las investigaciones acerca de la termodinámica de materiales con memoria suscitaron la necesidad de determinar nuevos postulados con los que se pudieran deducir los ya clásicos, y así conseguir determinar claramente sus condiciones de validez. Una manera posible de orientar ésto es partiendo de leyes que no hagan referencia a los conceptos de energía y entropía. Pero como Ricou explicita, si las leyes básicas de la termodinámica fueran presentadas sin ninguna referencia a los conceptos de energía y entropía, el problema de derivar suficientemente teoremas de existencia y unicidad para estas funciones se hace naturalmente de una central importancia. Este problema se denomina el de *la energía-entropía*.

La entropía de Rudolf Clausius (el introductor de tal concepto) está completamente enmarcada en el contexto de los procesos cíclicos; Coleman y Owen se extendieron a los "cuasíciclos"; y Ricou finalmente enmarca el problema de *la energía-entropía* en los procesos no cíclicos.

Aunque tradicionalmente se introduce el término *estado*, resulta que en la formulación termodinámica de Ricou no se utiliza dicho término.

La teoría de Ricou está concebida como un tipo de definición de un conjunto de modelos.

Hay que advertir que el símbolo " Q " aquí no significa lo mismo que en el caso de Truesdell y otros. En el caso de Truesdell " Q " denota el "calentamiento".

1 Términos primitivos

Sistema (I), proceso (P), fuente térmica (L), temperatura empírica (θ)

2 Términos derivados implicados en los axiomas

$\Pi(I)$: conjunto de todos los procesos posibles para un sistema de nuestra atención.

Función temperatura empírica [θ]: función cuyo dominio es un conjunto de fuentes térmicas y su recorrido el conjunto R de los números reales.

Termodistribución (H):

Conjunto de fuentes térmicas L que constituye el dominio de una serie de funciones que tienen por recorrido el conjunto R y que han de satisfacer las siguientes condiciones:

(1) El rango es un intervalo abierto de R

(2) Para cada L_1, L_2 del conjunto de fuentes térmicas y cada *elemento* φ_i de la serie de funciones,

$$\square \quad \varphi_i(L_1) = \varphi_i(L_2) \Rightarrow L_1 = L_2$$

(3) Para cada φ_1, φ_2 del conjunto de funciones, la función $\theta \rightarrow \varphi_2(\varphi_1^{-1}(\theta))$ es una función continua y estrictamente decreciente.

Relación "inferior a" entre fuentes térmicas [p]: relación entre niveles térmicos de una termodistribución, cumpliéndose $L_1 p L_2$ cuando existe una función φ de la termodistribución tal que $\varphi(L_1) < \varphi(L_2)$.

Calor neto absorbido por un sistema para los niveles inferiores o iguales a un nivel L (Q):

Valor de la función $Q: \Pi(l) \times H \rightarrow R$, de calor neto absorbido por el sistema l en desarrollo del subproceso de P en el que L es la fuente máxima (según el orden de las fuentes térmicas).

Función de acumulación de un proceso $Q(P, \bullet)$: fijado un proceso P , función que asigna a una fuente térmica L un valor $Q(P, L)$.

-**Fuente térmica** $L_{\text{máx}}$: máximo nivel de un proceso P dado.

Función trabajo (\bar{W}) : función $\Pi(l) \rightarrow R$, que corresponde a la función de trabajo neto desarrollado por el sistema l sobre su entorno.

Calor total absorbido por un sistema $[\bar{Q}]$: función $\Pi(l) \rightarrow R$, que corresponde a la función calor neto absorbido por el sistema l en el proceso P con un nivel térmico $L_{\text{máx}}$.

Se cumple $\bar{Q}(P) = Q(P, L_{\text{máx}})$.

Sistema térmico $[l]$: una terna $(\Pi(l), Q, \bar{W})$

Universo U : conjunto de todos los posibles sistemas térmicos.

Relación siguiente $[\square \Gamma(l)]$: subconjunto de $\Pi(l) \times \Pi(l)$ que consiste en pares (P, P')

tales que P' puede acaecer inmediatamente después de finalizar P .

Conjunto de procesos siguientes de un proceso P $[\text{Sig}(P)]$:

$\text{Sig}(P) = \{P' \in \Pi(l) : (P, P') \in \Gamma(l)\}$

Conjunto de procesos predecesores de un proceso P dado $[\text{Pred}(P)]$:

$\{\text{proceso } P' \in \Pi(l) : (P', P) \in \Gamma(l)\}$

Conjunto $\Pi_{\text{sig}}(l)$: conjunto $\{P \in \Pi(l) : \text{Pred}(P) \neq \emptyset\}$

Conjunto $\Pi_P(l)$: $\Pi_P(l) = \{P \in \Pi(l) : \text{Sig}(P) \neq \emptyset\}$

Proceso absoritivo:

Proceso con una función de acumulación para un proceso no negativa, es decir,
 $Q(P, \bullet) \geq 0$

Función E de energía:

$E: \Pi_P(l) \rightarrow R$ tal que $E(P) = \text{Sup}\{\bar{W}(P') - \zeta \bar{Q}(P') : P' \in \text{Sig}(P)\}$

AXIOMAS

AXIOMA 1:

Existe una operación asociativa binaria cuyo dominio es un subconjunto $\Gamma(l)$ de $\Pi(l) \times \Pi(l)$ e indicada por yuxtaposición (PP') . Para todo P, P' y P'' de $\Pi(l)$, $(PP')P''$ y $P(P'P'')$ están definidos si y solo si PP' y $P'P''$ están ambos definidos. Además, se cumple que $(PP')P'' = P(P'P'')$.

AXIOMA 2

Si $(P, P') \in \Gamma(l)$, entonces

$$Q(PP', \cdot) = Q(P, \cdot) + Q(P', \cdot)$$

$$\bar{W}(PP') = \bar{W}(P) + \bar{W}(P')$$

ALTERNATIVA I DEL AXIOMA 3

(CORRESPONDIENTE A LA PRIMERA LEY)

Para todo l de U y cada $P \in \Pi(l)$,

\bar{W} está acotada superiormente en el conjunto $\{P' \in \text{Sig}(P) : \bar{Q}(P') \leq 0\}$

ALTERNATIVA II DEL AXIOMA 3

(CORRESPONDIENTE A LA PRIMERA LEY)

Si $\{P_n\} \in \text{Sig}(P)$, entonces $\bar{W}(P_n) \rightarrow \infty$ implica que $\bar{Q}(P_n) \rightarrow +\infty$

3

APÉNDICES

RELATIVOS A LA RECONSTRUCCIÓN DEL CONCEPTO ENTRÓPICO CLAUSIANO

3.1. Concepción de Cantor de los números reales

Para el análisis del método de Clausius en lo que respecta al cálculo diferencial y al cálculo integral, he acudido a las ideas de Cantor sobre el concepto de número real. Estas ideas pueden verse recogidas en el libro de Mosterín *Los lógicos*³²⁵

El concepto clave de Cantor, para introducir su idea de número real, es una relación de equivalencia definida para el conjunto de las sucesiones convergentes de números reales. En el mencionado libro de Mosterín se introduce dicha relación con las siguientes palabras:

“Entre tales secuencias definimos una relación de equivalencia \approx en que están dos sucesiones r y s si y sólo si la diferencia entre sus valores casi desaparece a partir de cierto punto, es decir, si para cada número racional positivo ε , por pequeño que sea, hay un número natural k tal que para cualesquier número natural $n, m > k$:

$$|s(n) - s(m)| < \varepsilon.”$$

La idea de Cantor de número real es, en palabras de Mosterín, la siguiente:

“El conjunto de los números reales es el espacio cociente del conjunto de las sucesiones convergentes de números racionales por la recién descrita relación de equivalencia, esto es, $\mathbf{R} = \mathbf{SC}/\approx$ ”.³²⁶

El conjunto S formado por todas las sucesiones de Cauchy, (a_n) , con términos racionales, puede dotarse de una estructura de anillo conmutativo con unidad definiendo en él dos leyes de composición interna, la suma y el producto, así:

$$(a_n) + (b_n) = (a_n + b_n)$$

$$(a_n).(b_n) = (a_n.b_n)$$

Si I es el ideal³²⁷ del anillo, se comprueba inmediatamente que S/I ³²⁸ tiene estructura de cuerpo conmutativo, el cual es por definición el cuerpo real \mathbf{R} .

3.2. Relación entre el concepto de medida y el concepto de número real

Aquí se mantiene que el concepto matemático (o conceptor) de número real corresponde a la estructura de una medida. En realidad, todo objeto físico como tal es caracterizado mediante pruebas (o tests). Esto es, la respuesta de un objeto físico a los diferentes tests es lo que determina físicamente un objeto físico, o si se prefiere, el mismo objeto físico se identifica con sus respuestas a las diferentes pruebas físicas. Un ejemplo

³²⁵Ver páginas 98, 99 y 100 de la edición de 2000 de *Los Lógicos* (de Jesús Mosterín). Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

³²⁶ Ver página 99 de la obra citada en la nota anterior (nota 297).

³²⁷**Ideal en un anillo:**

Sea $A = \langle A, \oplus, 0, \otimes \rangle$ un anillo. Un ideal (bilateral) en A es un subconjunto no vacío $J \subseteq A$, que cumple las condiciones siguientes:

$$\mathbf{I}_A1 \quad x \oplus y \in J, \text{ para todo } x, y \in J$$

$$\mathbf{I}_A2 \quad x \otimes z \in J \text{ y } z \otimes x \in J, \text{ para todo } x \in J \text{ y todo } z \in R$$

Un ideal unilateral (por la izquierda, o por la derecha), se define modificando apropiadamente la condición \mathbf{I}_A2 .

³²⁸Considerar que la relación de equivalencia definida en I es compatible con las operaciones definidas en S . Un caso familiar de relación compatible con una serie de operaciones es la igualdad numérica respecto a la operación $+$: si $A = B$ y $C = D$, $A+C = B+D$.

donde esto se vislumbra es en la medida de un segmento físico. En realidad, en la medida de un segmento físico lo que se realiza es una sucesión de comparaciones entre el segmento físico con otros segmentos físicos.

Se coloca el cero de una regla coincidiendo con el extremo izquierdo del segmento, y se mira si el otro extremo del segmento cae a la izquierda o a la derecha de cierta raya de la regla. A continuación se utiliza otra regla y se anota lo mismo, y así sucesivamente. En realidad, una regla estándar es un conjunto de segmentos con el que se puede establecer los resultados de todos los posibles tests realizables con un segmento cualquiera dado. Esta afirmación se realiza en base a esta otra: *en realidad, para poder decir que se conoce un objeto es necesario el conjunto de todos los resultados de sus comparaciones con todos los demás.*

Resulta que en muchos casos importantes no es necesario realizar efectivamente todos los tests de comparación de un objeto con todos los demás. Por ejemplo, si se constata que Juan es más alto que Pedro y que Pedro es más alto que Fernando, no es necesario comparar efectivamente a Juan con Fernando, para establecer que Juan es más alto que Fernando. En este caso se ha aplicado la propiedad transitiva correspondiente al test de comparación de alturas entre objetos. Así, se vislumbra que mediante un subconjunto de tests de comparación es posible determinar el resultado de todas las demás comparaciones posibles que en principio habría que realizar, o si se prefiere, se vislumbra que mediante un subconjunto del total posible de comparaciones es posible conocer el objeto dado.

En los casos en los que se cumple la propiedad transitiva, si se sigue un par de reglas que se indican a continuación, podrá obtenerse un conocimiento completo del objeto dado en lo que respecta a un determinado tipo de test. Las mencionadas reglas para aplicar, en el caso de una medición estándar, como puede ser la correspondiente a una balanza de platillos, son las siguientes:

Llámesese C_i a la suma de las cantidades conocidas puestas en juego en la comparación (o test) número i realizada con la cantidad X relativamente desconocida. Entonces se han de cumplir las siguientes reglas:

1. Si C_i es una cantidad superior a la cantidad desconocida X , en la siguiente comparación se ha de constatar previamente que C_{i+1} es inferior a C_i .
2. Si C_i es una cantidad inferior a la cantidad desconocida X , en la siguiente comparación se ha de constatar previamente que C_{i+1} es superior a C_i .

Este procedimiento de medida corresponde, desde el punto de vista matemático, a una sucesión convergente.

3.3. Caracterización del cambio

Este apéndice se considera necesario para establecer una base para la caracterización de una transformación asociada a un proceso reversible no isotérmico no adiabático. En los procesos reversibles no isotérmicos no adiabáticos la temperatura cambia de manera continua. Esto es, en tales procesos hay transformación, pero sin ser caracterizable de la misma manera que una transformación correspondiente a un proceso reversible isotérmico. Antes de seguir con esto, será necesario hablar del cambio en general.

Aquí se mantiene que la caracterización de un cambio se ha de realizar empleando enunciados condicionales en subjuntivo (o enunciados contrafácticos). Por ejemplo, si se observa que un objeto se mueve espacialmente, se puede decir que ello es así porque la posición en un instante t_i no es la misma que la correspondiente a un instante t_{i+1} posterior. Sin embargo, para constatar esto último es necesario que los instantes t_i y t_{i+1} sean instantes ya pasados. Con esto se pretende señalar que cuando se observa un movimiento también está presente la perspectiva de que a los instantes t_j futuros también les corresponderá diferentes posiciones. Así, para acabar de caracterizar un cambio, no sólo

hay que indicar la sucesión de puntos ocupados en el pasado, sino también la que puede acaecer en el futuro.

Este asunto es el que, al parecer, quiso señalar el pensador Henri Bergson³²⁹. En esto Bergson tuvo una intuición expresada literariamente, en el contexto de una metafísica vitalista evolucionista ajena a un planteamiento racional. Ahora bien, aquí se propone que lo que quiso expresar Bergson acerca del cambio y el tiempo se puede expresar mediante el empleo de enunciados condicionales en subjuntivo:

Si posteriormente yo observare este objeto, observaría del mismo que ha habido un cambio de posición.

Pero esto último es para establecer una definición de cambio más allá de lo habitual. Sin embargo, no es suficiente para caracterizar un cambio. Para introducirse en el análisis para la caracterización del cambio, se estudiará el caso familiar del movimiento espaciotemporal de un objeto físico. En estos movimientos resulta que hay una ley empírica que permite establecer cabalmente cierta caracterización.

3.3.1 ► El caso de la caracterización cinemática del movimiento ◀

Un movimiento espacial cinemático se suele caracterizar mediante la función $v_{inst}^i(t)$ que indica, para cada instante t , el vector de velocidad instantánea del móvil. Aquí se resalta que el *definiens* de la definición asociada al concepto de velocidad instantánea ha de ser una oración condicional en subjuntivo (o condicional contrafáctico).

3.3.1.1. Concepto de velocidad instantánea

Para definir la velocidad instantánea con un enunciado condicional contrafáctico se parte del concepto de velocidad media de un movimiento uniforme. También se considera lo que se denomina *movimiento de aproximación al punto P* del instante considerado (MA) y el *movimiento de alejamiento* (MP) del mismo punto P del instante considerado.

Movimiento de aproximación (MA) y movimiento de alejamiento (MP)

Supóngase, sin pérdida de generalidad, un movimiento real M que transcurre en una sola dirección. Sea la siguiente figura (figura 1 en la siguiente página) la correspondiente a la gráfica $x(t)$ del movimiento M:

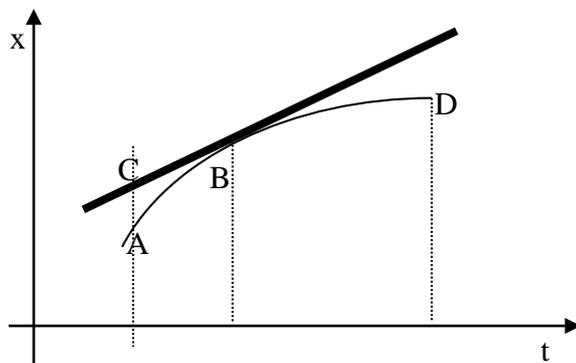


FIGURA 16

La curva ABD es la curva de la gráfica de una función $x(t)$ de un movimiento real M arbitrario. El punto B de la curva ABD divide dicha curva en dos tramos: el tramo AB, que representa un movimiento de aproximación (MA) a un punto P del espacio; y el tramo BD, que representa un movimiento de alejamiento (MP) del mismo punto B del espacio.

Concepto de velocidad media

Como es sabido, la velocidad media es el desplazamiento por unidad de tiempo suponiendo que entre los dos puntos considerados se ha efectuado un movimiento

³²⁹Al respecto ver *L'Évolution Créatrice*, de Henri Bergson. Ver detalles bibliográficos en la bibliografía.

uniforme de la misma duración que el movimiento ocurrido de hecho.

Por ejemplo, de Zaragoza a San Sebastián en tren hay 234 km y se tarda 3 horas. Si se suposiera que el movimiento del tren es uniforme, se establecería que el tren recorre 78 km cada hora. Esta es su velocidad media. Ahora bien, como es sabido, en realidad el tren de Zaragoza a San Sebastián no recorre 78 km cada hora transcurrida. En realidad el recorrido de la primera hora será diferente al de las restantes, ya que por unos tramos el tren irá más rápido que por otros, por diferentes razones. Esto es, con la velocidad media no se caracteriza suficientemente un movimiento no uniforme.

Volviendo al movimiento representado en la figura anterior. Dado que el movimiento M es real (pues la gráfica carece de “picos” abruptos), está garantizado que hay una recta tangente a la curva ABD que pasa por el punto B . Si en vez de considerar una aproximación como la correspondiente al tramo AB de la anterior figura, se considera una aproximación correspondiente al segmento rectilíneo CB (que está incluido en la recta tangente a la curva ABD , en el punto B de la misma), queda la siguiente gráfica (figura 17):

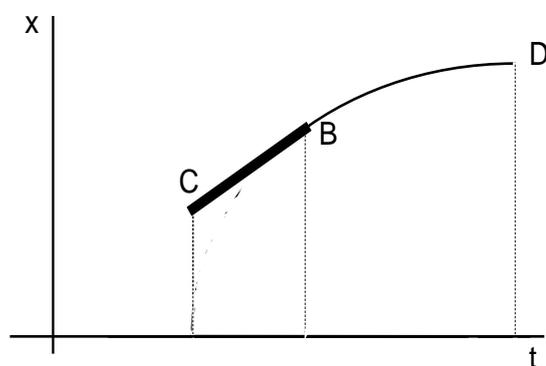


FIGURA 17

Esta gráfica puede corresponder a un movimiento real, pues en cada punto de la línea CBD hay una recta tangente, y sólo una, a dicha línea. El tramo BD , por la suposición inicial del argumento, corresponde a un movimiento real; el tramo CB ha de corresponder a un *movimiento uniforme* (ya que el segmento CB es rectilíneo). La duración del movimiento correspondiente al tramo CB es igual a la del movimiento correspondiente al tramo curvilíneo AB .

Así, el tramo CBD ha de poder corresponder a un movimiento físicamente posible. Así, finalmente se ha obtenido la gráfica de un movimiento M' , físicamente posible, cuya aproximación al punto P del espacio es un movimiento uniforme y cuyo alejamiento del mismo punto es igual al del movimiento M .

No puede darse un movimiento que se obtenga de M' cambiando su segmento CB por otro segmento no tangente a la curva ABD de la figura 1, porque entonces el tramo CBD quedaría un “pico” en B , es decir, a un movimiento físicamente imposible. Si sólo puede haber un segmento CB , sólo puede haber un movimiento uniforme posible que termine en el instante correspondiente a B para que luego le siga un movimiento de alejamiento como el de alejamiento del movimiento M .

La velocidad instantánea en B será la velocidad media correspondiente al tramo CB , esto es, la pendiente del tramo CB .

En vista de lo anterior, se establece la siguiente definición más detallada de velocidad instantánea:

Definición propiamente dicha del vector de velocidad instantánea:

Sea M un movimiento acaecido que dura un período de tiempo T . Sea MA un movimiento de aproximación al punto $P(t)$ correspondiente al instante considerado. Sea MP un movimiento de alejamiento del punto $P(t)$.

a) Para instantes t iniciales:

Es la velocidad media correspondiente al MA que habría transcurrido si el movimiento transcurrido durante el período T hubiera sido con su MA uniforme y con su MP igual que el del movimiento M acaecido.

b) Para instantes t finales:

Es la velocidad media correspondiente al MP que habría transcurrido si el movimiento transcurrido durante el período T hubiera sido con su MP uniforme y con su MA igual que el del movimiento M acaecido.

c) Para instantes t intermedios en el desarrollo de un movimiento:

Alternativa I:

Es la velocidad media correspondiente al MA que habría transcurrido si el movimiento transcurrido en el período T hubiera sido con el MA uniforme y con el MP igual que el del movimiento M acaecido.

Alternativa II (equivalente a la alternativa I):

Es la velocidad media correspondiente al MP que habría transcurrido si el movimiento transcurrido en el período T hubiera sido con el MP uniforme y con el MA igual que el del movimiento M acaecido.

El *definiens* de la definición de velocidad instantánea consiste en un enunciado condicional en subjuntivo (o enunciado condicional contrafáctico). Cada movimiento M queda caracterizado por el espectro de velocidades instantáneas correspondiente al conjunto de instantes por los que transcurre el movimiento. Sea EC el espectro de condiciones que se han de cumplir para un movimiento M acaecido. A cada conjunto de n condiciones extraídas de EC (siendo n un número natural arbitrario no acotado) le podemos asociar un movimiento completamente compatible con dichas condiciones. Veamos, supóngase que se conocen dos velocidades instantáneas, ¿se puede determinar algún movimiento compatible con las condiciones expresadas en forma de velocidades instantáneas? Sí, es posible. Sean $v(t_1)$ y $v(t_2)$ las dos velocidades instantáneas conocidas, y t_0 el tiempo inicial del movimiento (dato que también se ha de precisar), con esto se sabe que antes de t_1 seguro que uno de los movimientos uniformes posibles alternativos debe ser uno de velocidad $v(t_1)$, y que entre t_1 y t_2 seguro que uno de los movimientos uniformes posibles alternativos debe ser uno de velocidad $v(t_2)$. La siguiente gráfica (ver página siguiente) corresponde a un movimiento compatible con los datos de $v(t_1)$ y $v(t_2)$:

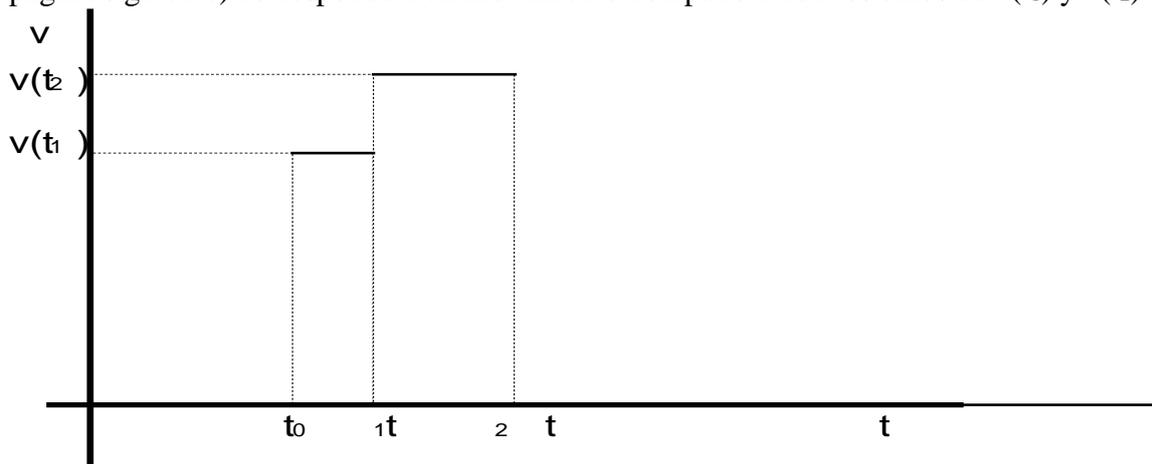


FIGURA 18

Esta gráfica no es realista; sin embargo, corresponde a un movimiento lógicamente posible, dadas las dos condiciones expresadas indicando dos velocidades instantáneas. Lo que interesa ahora es conseguir averiguar un movimiento lógicamente posible compatible con la información de las dos velocidades instantáneas dadas. Tal movimiento lógicamente posible, podrá ser, en principio, físicamente posible.

La anterior gráfica representa un movimiento que consiste en una sucesión de dos movimientos uniformes.

Al tipo de movimiento ejemplificado en la gráfica, que es compatible con n oraciones condicionales correspondientes a un espectro de n velocidades instantáneas, llamémosle *movimiento n* . Cada uno de estos *movimientos n* se compone de n movimientos uniformes rectilíneos sucesivos, de la misma manera que el movimiento representado en la gráfica anterior se compone de 2 movimientos uniformes. A cada movimiento uniforme de un *movimiento n* le corresponde un desplazamiento específico, por lo que a cada *movimiento n* le corresponde una sucesión de n desplazamientos rectilíneos consecutivos. A tal sucesión de desplazamientos le corresponde uno solo que es la suma de los n desplazamientos de la sucesión. Este desplazamiento suma será el desplazamiento d_n correspondiente al *movimiento n* . Si un movimiento es uniforme, el vector velocidad media no depende del período de tiempo considerado y es igual a la correspondiente velocidad instantánea constante. Así, se deduce la siguiente proposición:

Proposición I:

El desplazamiento correspondiente a un período de tiempo de movimiento uniforme es igual al producto de la velocidad instantánea por el período.

De la proposición I se puede deducir la siguiente:

Proposición II:

En un movimiento uniforme, suponiendo, sin pérdida de generalidad, que transcurre en una determinada dirección, el desplazamiento es igual al área de la curva de la gráfica de x (o de y o de z) con respecto al tiempo, sobre el dominio correspondiente al período de tiempo.

A medida que se vaya aumentando el número de condiciones a cumplir, esto es, a medida que vaya aumentando el número n , la curva de la gráfica obtenida irá ajustándose cada vez más a la curva de la función correspondiente a todo el espectro continuo de velocidades instantáneas del movimiento considerado. En cada paso de esta aproximación, se cumple que el área de la curva correspondiente es el desplazamiento correspondiente a la curva. Así, a medida que se vaya aproximando cada elemento de la serie de curvas a la curva límite se obtendrá una serie de valores de desplazamiento que van aproximándose a un desplazamiento límite, el cual sería el que corresponde a la curva del espectro entero de velocidades instantáneas. Como todos los valores de desplazamiento de la serie se calculan con las áreas de las curvas correspondientes, se intuye por inducción que el área de la curva límite ha de corresponder al desplazamiento exacto del espectro completo de velocidades instantáneas que caracteriza el movimiento dado.

Tras este razonamiento se concluye la siguiente interpretación lógica-conceptual de velocidad instantánea.

3.3.1.2. Interpretación lógico-conceptual de la velocidad instantánea

En ciertos contextos se cumple lo siguiente:

Sea un espectro EC de condiciones que no esté aún identificado con ninguna función $h(x)$ cualquiera; sea que las condiciones de EC están expresadas con oraciones condicionales de cierto tipo; sea que dichas oraciones indican requisitos con los que ha de ser estrictamente compatible una determinada función $f(x)$, del contexto dado, cuyos valores no son aún conocidos. Se cumple lo siguiente:

Si existe una función $f'(x)$ que pueda identificarse completamente con EC, la función $f(x)$ es igual a la función área, $A(x)$, de la curva de la función $f'(x)$.

■ En esta interpretación del Teorema fundamental del Cálculo, la variable x es una variable que numéricamente es un número real concebido como clase de equivalencia de sucesiones de Cauchy (ver sección 3.1 de este apéndice).

Esta interpretación del teorema fundamental del cálculo está efectuada como generalización inmediata desde el contexto de la cinemática. A continuación se ofrece una interpretación más general del Teorema fundamental del cálculo.

3.3.2. ► **Interpretación lógico-conceptual del 1^{er} teorema fundamental del cálculo** ◀

Sea EC un espectro de enunciados condicionales contrafácticos, que caracteriza un cambio C , cuyos sujetos referenciados son incrementos uniformes de una cantidad P , en relación al incremento fijado de un parámetro e tal que $P(e)$. Sea una serie de espectros de condicionales $\{EC'_i\}$, que son subconjuntos del conjunto EC , obtenida después de una serie comparaciones de C con cada uno de los elementos de un conjunto de cambios $\{C_i\}$, siguiendo las prescripciones que aparecen en la sección 3.2. sobre la relación entre el concepto de medida y el concepto de número real.

1. A cada EC'_i se le puede asignar un número real S_i si se toma de EC'_i el incremento total de P correspondiente.
2. La serie formada $\{S_i\}$ determina el representante de una clase cociente de sucesiones convergentes de números reales que determinan, a su vez, un número real S .
3. Cada número real S determina un conjunto de diferentes espectros EC de condicionales contrafácticos que versan sobre incrementos uniformes de P en relación al incremento unidad de una cantidad e . Este número real S constituye una clase de equivalencia en el conjunto de los espectros EC respecto a alguna relación de equivalencia R . A este número real S se le denomina integral definida asociada a un determinado conjunto de espectros EC .

3.4. **Justificación del teorema sobre integrales curvilíneas**

Para justificar el teorema aplicado sobre integrales curvilíneas, se recurre al teorema de Lagrange. Un enunciado para el teorema de Lagrange sería el siguiente:

Si la función $f(x)$ es continua en el intervalo $[a,b]$ y derivable en todos los puntos interiores del mismo, existirá por lo menos un punto c , $a < c < b$ en el que

$$f(b) - f(a) = f'(c) \cdot (b-a)$$

BIBLIOGRAFÍA NUCLEAR

1. Adkins, Clement John, 1968. *Equilibrium Thermodynamics*, Reino Unido, UK: Mc GrawHill Book Company Ltd (Versión española: Adkins, Clement John, 1977. *Termodinámica del equilibrio*, Barcelona: Reverté).
2. Ajjezer, A.I., Peletminsky, S.V., 1977. АХИЕЗЕР, А.И., ПЕЛЕТМИСКИЙ, Методы статистической физики, издательство, Moscú: “Найка”. (Versión soviética en español: Ajjezer, A.I., Peletminsky, S.V., 1981. *Métodos de la física estadística*, Moscú, Editorial Mir)
3. Aristoteles, 1973. *Física*, en *Aristoteles. Obras*, Madrid: Aguilar.
4. Ashtekar, Abhay, 1984. Gravitation Quantique, *La Recherche*, 15: 1400-1409. (Versión española: Ashtekar, Abhay, 1985. La gravitación cuántica, *Mundo Científico*, Enero: 699-814.)
5. Atkins, P.W., 1984. *The 2nd Law: Energy, Chaos, and Form*: Scientific American Books, Inc. (Versión española: Atkins, P. W., 1992. *La segunda ley*, Barcelona: Prensa Científica, S.A.)
6. Barbour, J., Koslowski, T., Mercati, F., 2014. *Identification of a gravitational arrow of time*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.181101>
7. Bergson, Henri, 1907. *L'Évolution Créatrice*, Paris: Presses Universitaires de France. (Versión española: Bergson, Henri, 1994. *La evolución creadora*, Barcelona: Planeta-Agostini, 1994).
8. Born, Max, 1949. Antecedence: thermodynamics, en *Natural of Cause and Chance*, Oxford University Press.
9. Brodianski, V. M., 1990. *Móvil perpetuo, antes y ahora*, <http://www.librosmaravillosos.com/perpetuum/capitulo01.html>
10. Buchdahl, H. A., 1958. A Formal Treatment of the Consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's Formulation, *Zeitschrift für Physik*, 152: 425-439.
11. Buchdahl, H. A., 1966. *The concepts of classical thermodynamics*, London: Cambridge at the University Press, Bentley House.
12. Bunge, Mario, 1999. *Dictionary of Philosophy*, New York, N. Y.: Prometheus Books, Amherst (Versión mexicana: Bunge, Mario, 2001. *Diccionario de filosofía*, Mexico: Siglo XXI.)
13. Callen, Herbert B., 1986. *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*, New York: Wiley cop. (Versión española: Callen, H. B., 1981. *Termodinámica: introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible*, Madrid: editorial AC)
14. Carathéodory, C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, *Math. Ann.*, 67: 355-386. (Versión estadounidense: Carathéodory, C., 1976. Investigation into the foundatrions of thermodynamics, en la recopilación *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Pennsylvania; Stroubsburg: Hutchinson@Ross,Inc.)
15. Cardwell, D.S.L., 1971. *From Watt to Clausius: the rise of thermodynamics in the early industrial age*, London: Heineman.
16. Carnap, Rudolf, 1966. *Philosophical Foundations of Physics*, New York; London: ed. Basic Books. (Versión española: Carnap, Rudolf, 1969. *Fundamentación lógica de la física*, Buenos Aires: Editorial sudamericana).
17. Carnot, Sadi, 1978. *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Paris: Vrin. (Versión española: Carnot, Sadi, 1987. *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia*, Madrid: Alianza Editorial.)

18. Casas-Vázquez, J., Jou, D., Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals, *Reports on Progress in Physics*, 66: 1937-2023.
19. Clausius, Rudolf, Über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit, *Annalen der Physik*, 116: 73-112 (Versión estadounidense: Clausius, Rudolf, 1976. On the application of the theorem of the equivalence of transformations to the internal work of a mass of matter, *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Stroubsburg; Pennsylvania: Hutchinson@Ross, Inc.)
20. Clausius, Rudolf, 1867. Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig: Vieweg. (Versión estadounidense: Clausius, Rudolf, 1976. On different forms of the fundamental equations of the mechanical theory of heat and their convenience for application, en recopilación *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Stroubsburg; Pennsylvania: Hutchinson@Ross, Inc.)
21. Clausius, Rudolf, 1875. *Die Mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig. (Versión belga: Rudolf Clausius, 1897. *Théorie mécanique de la chaleur*, Bruselas: Société Belge d'éditions).
22. Clausius, Rudolf, 1864. *Die Mechanische Wärmetheorie*. (Versión francesa: Clausius, Rudolf, 1868, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris: J. Hetzel et C^{ie}, Éditeurs.)
23. Clausius, Rudolf, 1850. Über die bewegende Kraft der Wärme, Part I, Part II, *Annalen der Physik* 79: 368–397. (Versión estadounidense: Clausius, Rudolf, On the moving force of heat, and the laws regarding the nature of heat itself which are deducible therefrom, *Philos. Mag.*, ser. 4, 2, 1-20 : 102-119).
24. Clausius, Rudolf, 1898. *Théorie mecanique de l'électricité*, (2^o tomo de *Théorie mecanique de la chaleur*), Bruselas: Société Belge d'éditions.
25. Coleman, B. D. y Owen, D. R., 1986. Recent research on the foundation of thermodynamics, en *New perspectives in thermodynamics*, Berlin, Heilderberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
26. Crosbie, S., Norton Wise, M., 1989. *Energy and Empire: A Biographical Study of Lord Kelvin*, Cambridge: Cambridge University Press.
27. Díez Calzada, José Antonio, 1993. *Metrización y teoricidad* (tesis doctoral bajo la dirección de C. Ulises Moulines), Universidad de Barcelona.
28. Díez Calzada, J. A., Moulines, C. U., 1997. *Fundamentos de Filosofía de la Ciencia*, Barcelona: Editorial Ariel.
29. Díaz Peña, M., Roig Muntaner, A. 1998. *Física y química 1*, Madrid: Alhambra Universidad.
30. Einstein, A., 1992. *The meaning of relativity*, Princenton University Press. (Versión española: Einstein, A., 1993. *El significado de la relatividad*, Barcelona: Planeta-De Agostini.)
31. Escrig, Antoni, 2014. *El reloj milagroso (y otras historias científicas sobre robótica, automática y máquinas prodigiosas)*, Córdoba: Guadalmezán.
32. Escudero Liébana, Carlos, Física estadística: de la materia diluida a los grupos de langostas, *Revista Española de Física*, 23, 3: 67-69.
33. Falk, G., Jung, H., 1959. Axiomatik der Thermodynamik, *Handbuch der Physik*, III/2: 119-175.
34. Fernandez-Rañada, Antonio (dir.), 2004. *Física Básica 1*, Madrid : Alianza Editorial.
35. Garrido Garrido, Julián, 1983. *Axiomatización de la termodinámica clásica del equilibrio*, (Tesis doctoral), Universidad de Granada.
36. Garrido Garrido, Julián, 1986. Axiomatic Basis of Equilibrium Classical Thermodynamics, *Erkenntnis*, 25, 2: 239-263.

38. Gibbs, J. W., 1878. On the equilibrium of heterogeneous substances, *American Journal of Science*, 3, XVI: 441-458.
39. Giles, R., 1964. *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Oxford-London-New York-Paris : Pergamon Press.
40. Goldstein, H., 1950. *Classical Mechanics, Second Edition*, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (Versión española : Goldstein, H., 2002. *Mecánica Clásica*, Barcelona : Editorial Reverté)
41. González de Posada, F., González Redondo, M., Redondo Alvarado, M. D, 2007. *Teorías termodinámicas. Aplicación a la arquitectura y a las ingenierías*, Madrid : Pearson Educación.
42. Graells, J. y Martín, C., 1999. Una anàlisi dels fonaments dinàmics de la termodinàmica relativista de l'equilibri, *Revista de física*, 2, 6: 16-23.
43. Güémez, Julio, 2010. ¿Es posible una Termodinámica Relativista?, *Revista Española de Física*, 24, 2: 47-57.
44. Haken, Hermann, 1981. *Erfolgsgeheimnisse der Natur*, Stuttgart: Deutsche Verlags-Anstalt GMBH. (Versión española: Haken, Hermann, 1986. *Fórmulas del éxito en la Naturaleza (Sinérgica: la doctrina de la acción en conjunto)*, Barcelona: Salvat Editoriales.
45. Haken, Hermann, 1993. *Advanced Synergetics. Instability Hierarchies of Self-Organizing Systems and Devices*, Berlin. Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag.
46. Herón de Alejandría, *Πνευματικά* (Versión española : Herón de Alejandría, 1976. *Pneumáticas*, en la recopilación *Científicos griegos 2º volumen*, Madrid : editorial Aguilar.)
47. Jaynes, E. T., Information Theory and Statistical Mechanics, *Physical Review*, 106, 4 : 620-630.
48. Jeffrey, Richard, 2004. *Formal Logic (Its Scope and Limits)*, Indianapolis, Cambridge : Hackett Publishing Company, Inc.
49. Jou, David, 1999. *Carnot, Clausius, Kelvin, Escritos fundamentales sobre el segundo principio de la termodinámica*, Barcelona: Editorial Pòrtic/Eumo Editorial.
50. Jou, David, 1984. *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles*, Barcelona: Societat Catalana en Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques.
51. Jou, D., Casas Vázquez, J., Lebon, G., 2001. *Extended Irreversible Thermodynamics*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
52. Kittel, Ch., Knight, W.D., y Ruderman, M.A., *Mechanics*, McGraw-Hill Book Company (Versión española: Kittel, Ch., Knight, W.D., y Ruderman, M.A., 1999. *Mecánica. Berkeley physics course-volumen 1*, Barcelona, Reverté.)
53. Lambermont, J., Lebon, G., 1977. On the definition of temperature outside equilibrium, *J. Phys A: Math. Gen.* 10: 79-88.
54. Lebon, G., Jou, D., Jou, Casas-Vázquez, J., 2008. *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics. Foundations, Applications, Frontiers*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
55. Liu, Chuang, Einstein and relativistic thermodynamics in 1952: a historical and critical study of a strange episode in the history of modern physics, *BJHS*, 25: 185-206.
56. Lurié, D., Wagensberg, J., 1979. Termodinàmica de la evolució biològica, *Investigación y ciencia*, 30: 102-113.
57. Mach, Ernst, 1915. *The Science of Mechanics*, Chicago: The Open Court Publishing Co. (Versión Española: Mach Ernst, 1975. *La Ciencia de la mecánica*, en la recopilación *La teoría de la relatividad (selección de L. Pearce Williams)*, Madrid: Alianza Editorial.

58. Mahan, Bruce H., 1975. *University Chemistry*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (Versión en español: Mahan, Bruce H., 1977. *Química Universitaria*, Bogotá, Caracas, México, Panamá, San Juan, Santiago, Sao Paulo: Fondo Educativo Interamericano.)
59. Margaleff, Ramón, 1999. La complejidad cuantificada, en la recopilación *Calor y movimiento*, Scientific American.
60. Marwan, N., Romano, M.C., Thiel, M., Jürgen, K., Recurrence plots for the analysis of complex systems, *Physics Reports* (sección de revisiones de *Physics Letters*), 438, 5-6: 237-329.
61. Meixner, J., 1976. On the foundation of thermodynamics of processes, en A Critical Review of Thermodynamics, en la recopilación *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Strosburg, Pennsylvania: Hutchinson@Ross, Inc.
62. Möller, C., 1972. *The theory of relativity*, Oxford, Oxford: University Press.
63. Mosterín, Jesús, 1996. *Historia de la filosofía, 4. Aristoteles*, Madrid: Alianza Editorial.
64. Mosterín, Jesús, 1983. *Lógica de primer orden*, Barcelona: Ariel.
65. Mosterín, Jesús, 2000. *Los lógicos*, Madrid: editorial Espasa.
66. Mosterín, Jesús, 2000. *Conceptos y teorías en la ciencia*, Madrid: Alianza Editorial.
67. Mosterín, Jesús, 2001. *Ciencia viva*, Madrid: Espasa Calpe.
68. Mosterín, J., Torretti, R., 2002. *Diccionario de lógica y filosofía de la ciencia*, Madrid: Alianza Editorial.
69. Moulines, C. U., A Logical Reconstruction of Simple Equilibrium Thermodynamics, *Erkenntnis*, 9: 101-130.
70. Moulines, C. Ulises, 1987. *Exploraciones metacientíficas (Estructura, desarrollo y contenido de la ciencia)*, Madrid: Alianza Editorial, Madrid.
71. Moulines, C. Ulises, Reconstrucción estructuralista de las teorías termodinámicas de Rudolf J. Clausius, *Stoa*, 3, 5: 109–136.
72. Moulines, C. U., 2010. The Crystallization of Clausius's Phenomenological Thermodynamics, capítulo 8 de la parte III de *Time, Chance and Reduction. Philosophical Aspects of Statistical Mechanics*, Cambridge: Cambridge University Press.
73. Müller, Ingo, Tommaso, Ruggero, 1993. *Rational Extended Thermodynamics*, New York: Springer Verlag, Inc.
74. Nickell, Joe, Moscow Mysteries, *Skeptical Inquirer*, 26,4: 17-20 (Versión española: Nickell, Joe, Misterios de Moscú, *El Escéptico*, 16: 46-51).
75. Owen, David R., 1984. *A first course in the mathematical foundations of thermodynamics*, New York: Springer-Verlag.
76. Pérez Cruz, Justo Roberto, 2006. *La Termodinámica de Galileo a Gibbs*, La Laguna: Fundación canaria Orotava de historia de la ciencia.
77. Piskunov, N., 1963. *Diferentsialnoye I Integralnoye Ischislenie*, Moscú: Mezkhkniga. (Versión española: Piskunov, N., 2001. *Cálculo diferencial e integral*, Mexico: editorial Limusa, Mexico)
78. Planck, M., 1932. Second Law of Thermodynamics, en *Introduction to Theoretical Physics*, Vol. V: *Theory of Heat*, London: Henry L. Brose, trans., Macmillan and Co. Ltd..
79. Poincaré, Henri, 1917. *Science et l'Hypothèse*, Paris: Ernest Flammarion, Editeur. (Versión española: Poincaré, Henri, 2002. *Ciencia e Hipótesis*, Madrid: Espasa Calpe S.A.)
80. Prigogine, I., 1961. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, New York: Interscience. (Versión española: Prigogine, I., 1974. *Introducción a la termodinámica de los procesos irreversibles*, Madrid: Selecciones científicas.)

- 81.** Ricou, M., 1986. The laws of Thermodynamics for Non-Cyclic Processes, capítulo 6 de *News Perspectives in Thermodynamics*, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag.
- 82.** Ruelle, David, 1991, *Chance and Chaos*, Princenton: Princenton University Press (Versión Española: Ruelle, David, 1993, *Azar y Caos*, Alianza Universidad)
- 83.** Russell, Bertrand, 1962. *A History of Western Philosophy*, London: George Allen and Unwin. (Edición española: Russell, Bertrand, 1973. *Historia de la filosofía occidental*, Madrid: editorial Aguilar).
- 84.** Sánchez Ferrer, Juan Manuel, En torno a la génesis de la concepción pseudocientífica de la energía (1ª parte), *El Escéptico*, 20: 14-24.
- 85.** Sánchez Ferrer, Juan Manuel, Análisis de la extensión de la magnitud de trabajo al contexto relativista, *Revista Española de Física*, 23, 3: 43-47.
- 86.** Serrin, J., 1986. An Outline of Thermodynamical Structure, capítulo 1 de *News Perspectives in Thermodynamics* (editado por J. Serrin), Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag.
- 87.** Solé, R. V., 1993. Manrubia, S. C., *Orden y caos en sistemas complejos*, Barcelona: edición UPC.
- 88.** Sklar, Lawrence, 1998. *Physics and Chance*, Cambridge: Cambridge University Press.
- 89.** Stegmüller, Wolfgang, 1974. *Probleme und Resultate der Wissenschaftstheorie und Analytischen Philosophie*. Band II: *Theorie und Erfahrung*, Heidelberg: Springer-Verlag. (Versión española: Stegmüller, Wolfgang, 1979. *Teoría y experiencia*, Barcelona-Caracas: editorial Ariel.)
- 90.** Stephen F. Mason, 1962. *A History of the Sciences*, MacMillan Publishing Company. (Versión española: Stephen F. Mason, 1995. *Historia de las ciencias*, Madrid: Alianza Editorial.)
- 91.** Taton, René (dir.), 1964. *La science contemporaine, II: Le XXe siècle*, Paris: Presses Universitaires de France. (Versión española: Taton, René (dir.), 1975. *La ciencia contemporánea, II: el siglo XX*, Barcelona: Ediciones destino.)
- 92.** Thomson W. (Lord Kelvin), 1976. 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, *Benchmark Paper on Energy/5 (The Second Law of Thermodynamics)*, Stroubsburg, Pennsylvania: Hutchinson@Ross, Inc.
- 93.** Tisza, Laszlo, 1966. *Generalized thermodynamics*, Cambridge, Massachusetts: MIT Press.
- 94.** Tolman, Richard C., 1966. *Relativity thermodynamics and cosmology*, Oxford: Oxford University Press.
- 95.** Truesdell, C., Baratha, 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. Recch*, New York: Springer cop.
- 96.** Truesdell, C., 1969. *Rational Thermodynamics*, New York: McGraw-Hill. (Versión española: Truesdell, C., 1973. *Termodinámica racional*, Barcelona: Editorial Reverté.)
- 97.** Truesdell, C., 1986. What Did Gibbs and Carathéodory Leave Us About Thermodynamics?, *New Perspectives in Thermodynamics*, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- 98.** Truesdell, C., 1980. *The Tragicomical History of Thermodynamics*, New York: Springer-Verlag.
- 99.** Vidal Llenas, José María, 1978. *Curso de física*, Barcelona: Grafesa.

100. Wagensberg, Jorge, y otros, 1998. *El progreso: ¿Un concepto acabado o emergente?*, Barcelona: Tusquets Editores.
101. Wagensberg, Jorge, Complexity versus Uncertainty: The Question of Staying Alive, *Biology and Philosophy* 15: 493-508.
102. Whaples, G., Carathéodory's temperatura equations, *Journal of Rational Mechanics and Analysis* 1: 302-307.
103. Wilson, S. S., Sadi Carnot, agosto-1981 *Scientific American* 245, 2: 102-114. (Versión española: Wilson, S. S., Sadi Carnot, *Investigación y Ciencia*, 61: 107-116.)
104. Wittgenstein, Ludwig, 2009. *Tractatus Logico-Philosophicus*, London: Routledge & Kegan Paul, Ltd. (Versión española: Wittgenstein, Ludwig, 2009. *Tractatus Logico-Philosophicus*, Madrid: Alianza Editorial.)
105. Zamora Carranza, Manuel, 1998. *Termo I, un estudio de los sistemas termodinámicos*, Sevilla: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla.
106. Zemansky, Mark W., 1973. *Calor y termodinámica*, Madrid: Editorial Aguilar.