

Termodinámica, equilibrio y geometría

Una introducción a los conceptos más importantes de la termodinámica: energía, equilibrio, calor y entropía, sus limitaciones y su geometría.

Luis Casián (U.A.M.)

Introducción:

Puede decirse que la termodinámica nació cuando fué incorporado, al avance de la física, el estudio de los fenómenos térmicos

La primera ley de la termodinámica, que reconoce el calor como una forma de energía, puede considerarse como una versión del principio de conservación de la energía, para fenómenos en los que interviene la temperatura. Es hasta hace relativamente poco tiempo que los físicos llegaron a esta conclusión, pues anteriormente se pensaba que el calor era una especie de fluido indestructible y elástico, y se interpretaba el fenómeno del calentamiento, como consistente en la transferencia de este fluido, el calórico, de un cuerpo a otro. No fué sino hasta 1842 cuando Mayer, inicialmente interesado en la medicina, descubrió la equivalencia entre el calor y la energía; concepto éste último inventado treinta y cinco años antes por otro médico, Young, quién definió la energía como la "capacidad para realizar trabajo".

La segunda ley, que fué formulada antes que la primera, ex-

presa la gran preocupación de los hombres que la concibieron, por la creación de máquinas térmicas más y más eficientes. Sadi Carnot en 1824, al observar los continuos progresos en la eficiencia de las máquinas de vapor, se preguntaba si estos avances se sucederían indefinidamente o si existe un límite natural, impuesto por la naturaleza misma de los fenómenos térmicos que nunca se podrá franquear. El imaginó una máquina ideal, sin defectos térmicos ni mecánicos, y llegó a la conclusión de que esta máquina, trabajando cíclicamente entre dos temperaturas $T_1 \leq T_2$, es más eficiente que cualquier otra máquina térmica que pueda existir, operando ante las mismas dos temperaturas (teorema de Carnot). Si se define la eficiencia E de una máquina térmica como $E = W/Q$ donde W es el trabajo realizado por ésta y Q es la energía que se le ha proporcionado en la forma de calor, puede probarse con el teorema anterior, que, la eficiencia de una máquina térmica de Carnot es $1 - \frac{T_2}{T_1}$... (1) en la escala de temperaturas del gas ideal (*) por lo que sí existe una barrera ingranqueable para la eficiencia de una máquina térmica operando entre dos temperaturas, y es la correspondiente máquina de Carnot. En particular cuando $T_1 = T_2$ en la ec. (1), se obtiene una eficiencia $E = 0$, es decir que

(*) Una máquina de Carnot efectúa un ciclo que consiste de cuatro procesos reversibles: Una expansión isotérmica a la temperatura T_2 , una expansión adiabática (sin flujo de calor), una compresión isotérmica a la temperatura T_1 , una compresión adiabática hasta el estado inicial.

una máquina térmica no puede realizar trabajo en ciclos a una sola temperatura. En estos mismos términos expresó Kelvin la segunda ley de la termodinámica: "No existe una máquina que trabajando en ciclos pueda transformar íntegramente en trabajo, el calor extraído de una fuente con la misma temperatura en todos sus puntos".

El nacimiento de la termodinámica, bosquejado brevemente a través de sus dos principios más importantes, estuvo relacionado con el auge de las máquinas térmicas, pero como ocurre generalmente en la ciencia, ahora se ha liberado de sus ataduras iniciales. Fué con Gibbs que el estudio de los fenómenos térmicos tomó un nuevo sesgo a mediados del siglo XIX, cuando él decidió estudiar, ya no los procesos, alejándose del punto de vista de Carnot, sino los estados de equilibrio y su caracterización. Este cambio de enfoque, junto con los principios de máxima entropía y de mínima energía, como formas equivalentes de la segunda ley, produjo inmediatamente una rica cosecha de resultados: condiciones de estabilidad de un sistema, potenciales químicos, regla de las fases, etc.

Actualmente sabemos que la fundamentación de las leyes de la termodinámica, debe buscarse en la interpretación cinética, que reduce los fenómenos térmicos al movimiento desordenado de átomos y moléculas. Desde este punto de vista, la termodinámica debe considerarse como una parte de la mecánica: la mecánica de un número

tan grande de partículas, que sólo es posible el estudio de las propiedades en promedio de éstas. Los iniciadores de esta rama de la mecánica, conocida como mecánica estadística, son el mismo Gibbs junto con Boltzmann y Maxwell.

II. Equilibrio.-

La termodinámica para el estudio de los fenómenos físicos, parte del punto de vista macroscópico, según el cuál, los fluidos parecen estar constituídos por un continuo de materia. Este punto de vista, que permite describir un gas con muy pocas coordenadas, está fuertemente apoyado en la validez de un concepto muy importante: el de equilibrio termodinámico, noción que nos permite hablar con algún sentido de la temperatura y la presión de un gas. Heurísticamente puede decirse que un sistema termodinámico(*) está en equilibrio cuando las propiedades macroscópicas que lo determinan, no varían en tanto se mantienen constantes las condiciones externas al sistema; es decir, que se sabe que un gas está en equilibrio, si estando sus alrededores fijos, se estabilizan las mediciones de presión y temperatura hechas en el seno del fluido. La noción de equilibrio termodinámico es opuesta, por así decirlo, a la fluctuación, y es un concepto nacido al observarse sistemas con muchísimas partículas en muy rápido movimiento, durante un lapso relativamente corto.

(*) Una porción del universo separada conceptualmente para su estudio.

En efecto, cuando se hace un análisis microscópico del problema, tomándose un punto de vista corpuscular, el panorama que se observa es muy diferente, y un gas que macroscópicamente es continuo, se ve como un conjunto de N partículas en constante movimiento, cuya descripción requiere no de dos coordenadas (presión y temperatura), sino de $6N$ variables. Pues bien, resulta que con este enfoque puede probarse un teorema sorprendente, que limita la validez del concepto de equilibrio en el tiempo.

Supongamos para hacer este estudio microscópico, que se tienen N partículas con velocidades v_i y masa m , contenidas en un recipiente cúbico Q . Todas las partículas mantienen su trayectoria rectilínea hasta rebotar con las paredes de Q según las leyes de la reflexión de la luz o chocar contra otras partículas. Se supone que las colisiones son elásticas, esto es, que la energía cinética total:

$$E_c = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^n /v_i/ ^2 \dots (2)$$

se conserva, por lo que

$$v = \sum_{i=1}^n /v_i/ ^2 \dots (3)$$

es una constante del sistema: la máxima rapidez que puede alcanzar una partícula del gas. Si se denota por $S(r)$ al conjunto de los $z \in \mathbb{R}^{3N}$ tales que $/z/ = r$, la descripción del movimiento de

las N partículas puede hacerse en el espacio fase:

$$X = Q^N \times S(V)$$

donde las primeras $3N$ coordenadas proporcionan las posiciones de las N partículas en Q , y las segundas $3N$ sus velocidades. Pues como se sabe, el vector (v_1, \dots, v_n) permanece en $S(V)$ por tener su norma constante e igual a V .

Sea $\phi: X \rightarrow X$, la función que asigna a una configuración inicial (q, v) , $q = (q_1, \dots, q_N)$, $v = (v_1, \dots, v_N)$ de posiciones y velocidades de las N partículas, el respectivo conjunto de posiciones y velocidades (q', v') , que las N partículas tienen, después de transcurrida una unidad de tiempo. Entonces es obvio que

$$\phi^n = \phi \circ \dots \circ \phi \quad (n \text{ veces})$$

asigna a cada (q, v) en X , la configuración que el sistema tiene después que han pasado n unidades de tiempo.

Se puede dotar el espacio fase X con una medida pertinente, la medida producto $\mu = \nu \times \lambda$, donde ν es la medida de Lebesgue en Q^N , y λ la medida de Riemann en $S(V)$. Nótese de paso que ϕ es una función definida en casi todo punto de X , respecto a esta medida, pues el conjunto de puntos que pueden presentar problemas, como las condiciones iniciales (q, v) tales que alguna partícula

choca eventualmente con un vértice de Q , tiene medida cero. Si se utiliza como unidad de longitud, la longitud de un arista de Q , y como unidad de velocidad una cantidad proporcional a v tal que el área $\lambda(S(V))$ sea uno, podemos lograr que $\mu X = 1$; pero debe observarse que ya se han fijado las unidades de longitud y de velocidad, la unidad de tiempo queda determinada y es del orden del tiempo que tarda una partícula del sistema, a la velocidad máxima v , en recorrer una arista de Q . Por ejemplo, si Q tiene un volumen de 1 m^3 y v es del orden de la velocidad de la luz, la unidad de tiempo es aproximadamente $1/10^8$ segundos.

Lema 1. El sistema (X, Φ) descrito arriba es tal que Φ preserva la medida μ , esto es, si A es medible:

$$\mu \Phi(A) = \mu A = \mu \Phi^{-1}(A)$$

La demostración es fácil pero se omite.

Teorema 1. (Poincaré) Sea (X, Φ) igual que antes. Entonces si $A \subset X$ es medible, para casi todo $x \in A$, existe un número infinito de enteros n tales que $\Phi^n(x) \in A$ (o sea, la órbita por x regresa un número infinito de veces al conjunto A).

dm: Sea $B = \{x \in A : \Phi^n(x) \notin A \text{ para } n=1,2, \dots\}$,

entonces los conjuntos $\Phi^{-k}(B)$, $k = 0,1,2, \dots$ son todos disjuntos y tienen la misma medida. Lo primero, porque si

$x_0 \in \Phi^{-k}(B) \cap \Phi^{-r}(B)$ con $r < k$, entonces $y = \Phi^r(x_0) \in \Phi^{r-k}(B) \cap B$ lo que significa que $\Phi^{k-r}(y) \in B \subset A$ contradiciéndose la definición de B pues $k-r > 0$. Lo segundo es por el lema 1.

Sea $S = \bigcup_{k=0}^{\infty} \Phi^{-k}(B)$, entonces S consta de los puntos cuya órbita entra al conjunto A a lo más un número finito de veces, y sale definitivamente de A después de cierto tiempo k . Por tanto es suficiente demostrar que S tiene medida cero. Como

$$\mu S = \sum_{k=0}^{\infty} \mu \Phi^{-k}(B) = \lim_{n \rightarrow \infty} n \mu B$$

Y $\mu S \leq \mu X = 1$, la única posibilidad es que $\mu B = \mu S = 0$, con lo que queda demostrado.

Ahora pasamos a las consecuencias de este teorema. Sea D una mitad de Q y consideremos $A = D^N \times S(V)$, que consiste de todas las condiciones iniciales del sistema para las que el gas está concentrado en D . Entonces el teorema 1 asegura que para casi todo (q, v) en este conjunto el gas vuelve a concentrarse en una mitad del recipiente un número infinito de veces! Si de alguna manera pudiésemos medir la presión del fluido en los instantes de regreso, veríamos con sorpresa que la presión se duplica en D y se hace cero en la otra mitad del recipiente, sin que las condiciones externas al sistema varíen.

La explicación de esta extraña paradoja está en el estudio de los tiempos de regreso en el teorema de Poincaré. Un teorema

de Katz (*) dice al respecto, que si A tiene medida positiva, y f es la función que a cada x en A le asigna el menor entero n positivo tal que $\Phi^n(x) \in A$, f no sólo está definida en casi toda parte y es medible, sino que su valor promedio es

$$\frac{1}{\mu A} \int_A f = \frac{1}{\mu A} \dots (4)$$

Ahora bien, si $A = D^N \times S(V)$, vemos que este conjunto tiene una medida

$$\mu A = (1/2)^N \dots (5)$$

como puede comprobarse fácilmente, tomándose en cuenta que las N partículas pueden colocarse respectivamente en D o en su complemento de 2^N formas. Esto quiere decir, en virtud del teorema de Katz, que el tiempo de regreso promedio es de 2^N unidades de tiempo, cantidad que para un sistema en que Q tiene un volumen de 1 m^3 y N es del orden de 10^{23} (**), corresponde a un número tan grande de años que no podríamos escribir todos sus dígitos. En resumen, es fácil ver aquí, que aunque la noción de equilibrio termodinámico en un gas estrictamente no es válida, las fluctuaciones que son suficientemente grandes para ser observadas, tardan mucho en ocurrir; por lo que podemos decir, que la validez del

(*) Ver ejercicio 14, sec. 9 del cap. XIII de [2] ó [12]

(**) Hay 6.02×10^{23} moléculas en 22.4 litros de un gas a la presión de 1 atm. y la 0°K de temperatura (número de Avogrado)

concepto de equilibrio es relativa al tiempo de observación y a la precisión de los aparatos de medición disponibles

Si pensamos en un modelo simplificado del universo en el que este consiste de un número muy grande de partículas dentro de un volumen finito, resultará que casi toda configuración se repite en el universo después de cierto tiempo, pues es suficiente que la configuración final esté suficientemente "cercana" a la inicial, para que macroscópicamente no se puedan distinguir las dos configuraciones. Con este modelo tenemos ante nosotros la posibilidad de construir una máquina cuya eficiencia traspasa las fronteras establecidas por Carnot y Kelvin hace tiempo. Imaginemos un gas dentro de un cilindro con un pistón que se desplaza sin fricción. Poniendo el gas en contacto con una única fuente térmica a una so la temperatura, podemos hacer que el gas realice trabajo al expan der su volumen, trabajo con el que podemos mover una locomotora. La segunda parte del ciclo, aunque muy larga, consiste en esperar el tiempo necesario para que todas las partículas del gas espon táneamente ocupen el volumen inicial, y en ese instante, desplazar libremente el pistón a su posición original sin hacer ningún trabajo adicional. La máquina así concebida opera en ciclos, y además transforma íntegramente en trabajo, el calor extraído de una única fuente térmica a una sola temperatura. Es decir, que hemos constru ído una máquina que contradice el postulado de Kelvin y cu ya eficiencia rebasa la cota superior establecida por el teorema de Carnot.

Las consecuencias del teorema de Poincaré son aún más graves de lo pensado, pues invalidan la segunda ley de la termodinámica cuando ésta es aplicada en intervalos de tiempo demasiado grandes. El tiempo es una variable que no se menciona en las leyes de la termodinámica, y sin embargo, la segunda ley sólo es válida en lapsos suficientemente cortos para que las fluctuaciones en un sistema sean pequeñas.

Hechas todas las advertencias necesarias, resumimos en un solo postulado los resultados de muchas experiencias en diferentes campos de la física respecto al equilibrio termodinámico: (Ley cero) "Para cada forma de interacción de un sistema con sus alrededores (térmica, mecánica, etc.), existe una variable Y (temperatura, presión, etc. respectivamente), que sólo depende del estado físico del sistema, y tal que si A_1 , A_2 son dos sistemas que interactúan; A_1 y A_2 están en equilibrio térmico, mecánico, etc. respectivamente si Y tiene el mismo valor en A_1 y en A_2 ". Se sabe que las variables Y , desde el punto de vista de la mecánica estadística, son promedios de coordenadas de las partículas que forman el sistema. Por ejemplo en un gas perfecto (*) la temperatura se interpreta como el promedio de las energías cinéticas de las moléculas de éste. La noción de equilibrio termodinámico comprende a todas las formas de interacción, de modo que si un sistema está en equilibrio termodinámico, su estado queda determinado por

(*) Ver cap. III de [6]

un número finito de números Y_0, \dots, Y_n .

De aquí en adelante reservamos la letra Y para designar estas variables denominadas intensivas y que no dependen del "tamaño" de un sistema (*). En particular la Y_0 siempre designará a la variable que está asociada con la interacción térmica y que ya hemos llamado temperatura.

Sobre la estructura de los puntos de equilibrio tenemos el siguiente postulado que refleja el hecho de que los estados de equilibrio de un sistema siempre se pueden representar, al menos localmente, en un diagrama en R^m .

Postulado 1: El conjunto M de puntos de equilibrio de un sistema termodinámico, tiene estructura de variedad de clase C^∞ de dimensión finita.

Por ejemplo, si el sistema en cuestión es un gas ideal, cuyos estados de equilibrio pueden describirse en términos de las variables presión, volumen y temperatura (P, V y T respectivamente), y la ecuación de estado $PV = RT$, donde R es una constante. Vemos que al representarse sus estados de equilibrio en R^3 , estos determinan una superficie de clase C^∞ de dimensión dos. De hecho si P, T se consideran positivos, dicha superficie es homeomorfa

(*) Si A_1, A_2 son dos sistemas y $A_1 + A_2$ denota el sistema obtenido al unir A_1 con A_2 , entonces se tendrá en equilibrio $Y(A_1 + A_2) = Y(a_i)$ $i = 1, 2$, donde $Y(A_i)$ denota el valor de Y en el sistema A_i .

a un cuadrante del plano P-T. En adelante la letra M siempre denotará la variedad de puntos de equilibrio de un sistema termodinámico.

III Termodinámica y Geometría

Consideremos el sistema formado por un gas ideal dentro de un cilindro con un pistón. Si el pistón se desplaza una distancia Δh , el gas realiza un trabajo $W = -F \Delta h$, donde F es la fuerza contra la que se mueve el pistón y Δh es suficientemente pequeño para que F pueda pensarse como constante. Sea A el área de una sección transversal del cilindro, entonces claramente: $F = PA$, donde P es la presión del gas, y resulta que el trabajo realizado es:

$$W = -PA \Delta h = -P \Delta V \dots (6)$$

en que ΔV es el incremento de volumen. El signo menos se agrega porque se conviene en que el trabajo realizado por el sistema, que es energía perdida por éste, sea negativo.

Cuando el sistema es de naturaleza magnética, de una manera menos directa el trabajo es $W = -H \Delta M$, en que H es la intensidad magnética y M la magnetización total; análogamente, el trabajo químico es $\mu \Delta \eta$, donde μ es un potencial químico y η un número de moles. En general, cuando simultáneamente ocurren

fenómenos mecánicos, magnéticos, químicos, etc., el trabajo W toma la forma

$$W = \sum_{j=1}^n Y_j \Delta X_j \dots (7)$$

donde las variables Y_j son intensivas, esto es, como fué establecido previamente, que no dependen del "tamaño" del sistema; mientras que las X_j están íntimamente asociadas a éste. Por ejemplo si en el seno de un gas en vez de considerarse un cm^3 de gas se consideran dos, la presión del nuevo sistema es la misma, pero no así el volumen y el número de moles que se han duplicado. Estas variables X_j , contraponiéndose a las Y_j se denominan extensivas y parecen estar jugando el papel de desplazamientos producidos por las "fuerzas" termodinámicas Y_j en la ecuación (7). Obsérvese sin embargo que hay una variable intensiva, la temperatura, que por no aparecer en la ecuación (7) no tiene asociada de manera natural ningún desplazamiento.

Postulado II. Sea M la variedad de puntos de equilibrio de un sistema termodinámico (de dimensión $n+1$), entonces las variables intensivas Y_0, \dots, Y_n y las extensivas X_0, \dots, X_n son funciones de clase C^∞ definidas sobre M : las que a cada punto q de equilibrio, asignan su temperatura, volumen, etc. Las variables Y_0, \dots, Y_n se consideran independientes, esto es

dy_0, \dots, dy_n son vectores linealmente independientes en $(T_q M)^*$ para cada $q \in M$.

Lema 2. Sea Z una variedad de clase C^∞ de dimensión m . Sean f_1, \dots, f_m funciones C^∞ definidas en Z y supongamos que en $q_0 \in Z$ df_1, \dots, df_m son linealmente independientes. Entonces la función F

$$F : Z \rightarrow \mathbb{R}^m$$

$$F(q) = (f_1(q), \dots, f_m(q))$$

define una carta local en una vecindad de q_0 .

dm: La independencia lineal de df_1, \dots, df_m en q_0 equivale a que si ϕ es una carta local en q_0 , $F \circ \phi^{-1}$ tiene derivada con determinante no nulo. Por el teorema de la función inversa existen U, V abiertos en \mathbb{R}^m tales que $F \circ \phi^{-1} : U \rightarrow V$ es difeomorfismo C^∞ . Más aún, F es invertible en el abierto $\phi^{-1}(U)$. Si suponemos que la cerradura de $\phi^{-1}(U)$ es compacta, entonces F es una función cerrada en $\phi^{-1}(U)$, lo que implica que F^{-1} es continua y F es un homeomorfismo entre $\phi^{-1}(U)$ y V . De aquí se sigue fácilmente que F es una carta local en $\phi^{-1}(U)$.

Como ya fué notado, en la ecuación (7), las variables intensivas se comportan como fuerzas termodinámicas. Sin embargo, en un sentido estrictamente dinámico, son los incrementos ΔY_j los que producen los desplazamientos ΔX_j y no las variables Y_j ; puesto

que como sabemos, es muy posible que, por ejemplo, la presión en un gas sea distinta de cero, permaneciendo el gas en estado de equilibrio. De este modo, si hemos de considerar un incremento ΔX_j como el desplazamiento producido por una fuerza, entonces la fuerza tiene que ser ΔY_j . En el lenguaje de las diferenciables las cosas resultan mejor aún, ya que tanto las dy_j como sus desplazamientos diferenciales dx_j tienen una naturaleza vectorial como elementos del espacio cotangente $(T_q M)^*$ de cada punto de equilibrio q .

A continuación describiremos una familia suficientemente amplia de sistemas termodinámicos, para los cuales es posible desarrollar toda la termodinámica con argumentos geométricos. Esta familia de sistemas, a la cual nos restringimos a manera de simplificación, puede ser llamada la familia de los sistemas termodinámicos "muy estables", y consiste de todos aquellos sistemas que satisfacen a segundo orden, el principio de mínima energía interna.

La descripción matemática de estos sistemas "muy estables" se hace, sin embargo, por medio de un postulado de carácter geométrico que no hace referencia a la energía y que será motivado por medio de la analogía con la mecánica.

Por analogía, sean $F_j u_j$ $j = 1, 2, \dots, n$ fuerzas en \mathbb{R}^n , donde u_i es un vector unitario y llamamos $\Delta x_j v_j$ a sus respec-

tivos desplazamientos, donde v_j es de nuevo unitario. Debido a la generalidad requerida para estudiar las fuerzas termodinámicas F_j , permitiremos que los desplazamientos unitarios v_j no sean colineales a las fuerzas unitarias u_j .

Decimos entonces que las fuerzas $F_j u_j$ tienen efectos independientes si se satisface:

$$\langle u_i ; v_j \rangle = \delta_{ij} \dots (8)$$

respecto al producto usual en R^n . Esta condición significa que cada fuerza es ortogonal a los desplazamientos producidos por las otras fuerzas, de manera que $F_i u_i$ sólo efectúa trabajo en la dirección de v_i pues se tiene:

$$\langle F_i u_i ; \Delta X_j v_j \rangle = F_i \Delta x_j \delta_{ij}$$

y el trabajo W toma una forma muy simple:

$$\begin{aligned} W &= \left\langle \sum_{j=1}^n F_j u_j ; \sum_{j=1}^n \Delta x_j v_j \right\rangle = \sum_{i,j} F_i \Delta x_j \langle u_i ; v_j \rangle \\ &= \sum_{i,j} F_i \Delta x_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^n F_i \Delta x_i \dots (9) \end{aligned}$$

más aún, esta condición de independencia de los efectos de las fuerzas implica que los desplazamientos v_1, \dots, v_n unitarios producidos, son linealmente independientes ya que si, por ejemplo

$$v_1 = \sum_{i=2}^n c_i v_i, \text{ entonces } \langle v_1 ; u_1 \rangle = \sum_{j=2}^n c_j \langle v_i ; u_j \rangle = 0, \text{ pero}$$

$\langle u_1, v_1 \rangle = 1$ según (8) lo que es contradictorio. (Sin embargo, la condición (8) no implica que los efectos unitarios v_i sean colineales a las fuerzas u_i).

Tomemos pues la condición de independencia de los efectos de las fuerzas como base para la descripción matemática de los sistemas que hemos llamado "muy estables"

Postulado III A) Existe un producto escalar $\langle ; \rangle$ definido en $(T_q M)^*$ (y que depende de q), tal que $\langle dY_j ; dX_i \rangle = \delta_{ij}$ $i = 1, 2, \dots, n$, $j = 0, 1, \dots, n$.

Debe ser claro que este postulado está todavía incompleto, puesto que falta una variable extensiva X_0 , que se pueda hacer corresponder a la temperatura Y_0 y que satisfaga $\langle dY_j ; dX_0 \rangle = \delta_{0j}$. Tenemos la

Definición (1) Sea w la 1-forma en M tal que $\langle dY_j ; w \rangle = \delta_{0j} \dots (10) \delta_{0j} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq 0 \\ 1 & \text{si } i = 0 \end{cases}$, entonces w se denomina la 1-forma de entropía.

Para que esta definición tenga algún sentido hay que probar que existe una única 1-forma w que satisface (10). Sea G la matriz de Gram de $\langle ; \rangle$ en la base $\{dY_0, \dots, dY_n\}$ en un punto de M , entonces $\langle dY_j ; w \rangle = \delta_{0j}$ $j = 0, 1, \dots, n$ si y sólo si $Gw^t = \delta_{0j} \dots (11)$ donde hemos representado a w en la base $\{dY_0, \dots, dY_n\}$ como un vector de números reales y w^t denota su

transpuesto. Como sabemos que $\det G \neq 0$, pues G está definida positiva, el sistema (11) tiene una única solución w que es la 1-forma de entropía.

Aunque es difícil dar una interpretación física de la 1-forma de entropía, la interpretación geométrica en estos sistemas "muy estables" es muy clara, la entropía w , "desplazamiento" asociado a la temperatura, está definido en términos de dy_0, \dots, dy_n y el producto interno $\langle ; \rangle$ de modo que se satisfagan ciertas relaciones geométricas o algebraicas que entre sí guardan los más conocidos "desplazamientos" dx_1, \dots, dx_n respecto a las "fuerzas termodinámicas" dy_0, \dots, dy_n . Tenemos la segunda parte del postulado:

Postulado III B) La 1-forma de entropía es exacta, existe X_0 de clase C^∞ definida sobre M tal que $dx_0 = w$. En suma: $\langle dy_j ; dx_i \rangle = \delta_{ji}$ para $j, i = 0, 1, \dots, n$. De aquí en adelante só lo consideramos sistemas que obedecen al postulado III, A y B.

Proposición (1) Sean X_0, \dots, X_n variables extensivas de un sistema termodinámico, como en el postulado III. Entonces la función $X(q) = (X_0(q), \dots, X_n(q))$ definida en M es una carta local en una vecindad de cada punto de M .

dm: Como los vectores dx_0, \dots, dx_n son los "efectos" de las "fuerzas" dy_0, \dots, dy_n y satisfacen la condición de independencia de los efectos del postulado III, $\{dx_0, \dots, dx_n\}$ es un conjunto

de vectores linealmente independientes y podemos aplicar el lema 2.

Proposición 2. Sea $G(q)$ la matriz de Gramm del producto interno del postulado III, en la base $\{dY_0, \dots, dY_n\}$ en el punto $q \in M$. Escribamos

$$\frac{\partial Y_j}{\partial X_i}(q) = D_i(Y_j \circ X^{-1}), \quad X = (X_0, \dots, X_n).$$

Entonces

$$G(q) = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_j}{\partial X_i}(q) \end{pmatrix} \dots \dots (12)$$

dm: Para cada $q \in M$ podemos escribir

$$dY_j = \sum_{k=0}^n \frac{\partial Y_j}{\partial X_k}(q) dX_k \dots \dots (13)$$

$$\text{por tanto: } \langle dY_j ; dY_i \rangle = \sum_{k=0}^n \frac{\partial Y_j}{\partial X_k}(q) \langle dX_k ; dY_i \rangle$$

pero según el postulado III, $\langle dX_k ; dY_i \rangle = \delta_{ki}$, obteniéndose

$$\langle dY_j ; dY_i \rangle = \sum_{k=0}^n \frac{\partial Y_j}{\partial X_k}(q) \delta_{ki} = \frac{\partial Y_j}{\partial X_i}(q) \dots \dots (14)$$

Esta proposición implica, en especial, que $\frac{\partial Y_j}{\partial X_i} = \langle dY_j ; dY_i \rangle$ es estrictamente positivo. La desigualdad anterior es mucho más que una simple condición para la positividad de la matriz de Gramm $G(q)$, pues físicamente es una condición que asegura la estabilidad intrínseca de un sistema. Por ejemplo, si $Y = -P$ y $X = V$, la desigualdad $-\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, quiere decir simplemente que la

presión disminuye cuando el volumen aumenta. Si en cambio llega a ocurrir en un sistema que $-\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, digamos en un gas dentro de un globo con paredes flexibles; al hacerse un incremento positivo ΔV del volumen, la presión aumenta y la fuerza sobre las paredes del sistema es mayor en el interior que en el exterior, por lo que el volumen sigue aumentando y la presión también, es decir, ¡el sistema explota! Si ahora ΔV es negativo, entonces ocurre exactamente lo contrario y el sistema hace implosión. Dos efectos opuestos y muy diferentes para una pequeña perturbación en el volumen. Puesto que los sistemas inestables no subsisten en la naturaleza, en cualquier fenómeno que pueda durar el tiempo suficiente para ser observado, necesariamente se tendrá: $-\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0$ (la situación $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ no implica nada sobre la estabilidad).

El conocimiento de algunas desigualdades termodinámicas puede ser un instrumento para desentrañar algunos fenómenos físicos como el de la licuefacción de los gases que fué estudiado por Van der Waals. Este científico obtuvo una ecuación que describe cualitativamente el comportamiento de un gas real aún en porciones del diagrama $P-V$ en la que el sistema se encuentra en la fase líquida. La ecuación de Van Der Waals:

$$(P - P_0)(V - b) = RT \quad \text{donde} \quad P_0 = a/V^2 \quad a, b > 0$$

es una corrección a la ecuación del gas ideal $PV = RT$ y en la que la derivada parcial $\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{V-b}$ puede ser positiva. De

hecho existe una temperatura crítica T_c tal que $\frac{\partial P}{\partial V}$ es negativa por encima de T_c y positiva en algunas porciones del diagrama para T debajo de T_c .

Físicamente se interpreta esta región de inestabilidad en el diagrama de un gas real, como aquella región en la cual las fases líquida y gaseosa dejan de ser estables por sí solas separándose el sistema en dos fases coexistentes, cada una de las cuales tiene propiedades físicas diferentes (*).

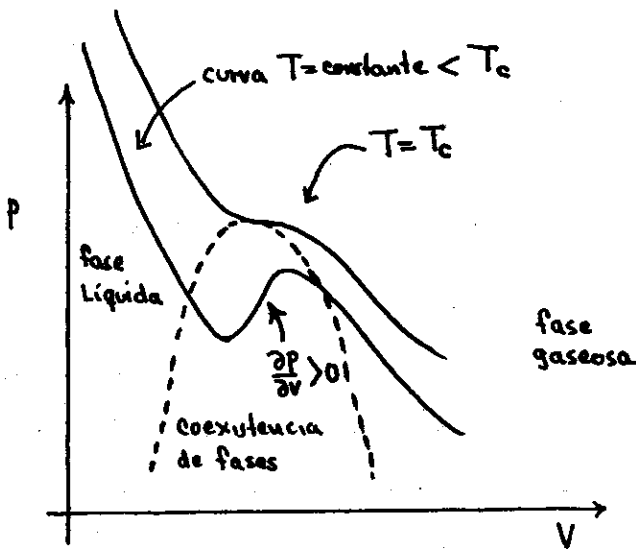


Figura 1

(*) Para más detalles ver [3] ó [6].

Corolario 1: La matriz de Gramm del producto del postulado III, en la base dx_0, \dots, dx_n es

$$(\langle dx_j ; dx_i \rangle) = \begin{pmatrix} \frac{\partial X_j}{\partial Y_i} & (q) \end{pmatrix}$$

en el punto q .

Definición 2. Si M es la variedad de puntos de equilibrio de un sistema, se define la 1-forma de un trabajo termodinámico por

$$\tilde{d}W = \sum_{j=1}^n Y_j dx_j \quad . \quad (15)$$

donde el símbolo $\tilde{d}W$ denota que la diferencial puede no ser exacta. Si ahora tomamos en cuenta a la temperatura y su desplazamiento asociado, la entropía, tenemos:

Definición 3. Sea M una variedad de puntos de equilibrio, entonces se define la 1-forma de energía interna como:

$$\tilde{d}U = \sum_{j=0}^n Y_j dx_j \quad \dots \quad (16)$$

Definición 4. Sea Z una variedad de clase C^2 de dimensión finita. Se dice que Z es simplemente conexa si para toda curva $\gamma: [0, 1] \rightarrow Z$ de clase C^1 , existe una (homotopía) $H: [0, 1] \times [0, 1] \rightarrow M$ de clase C^2 tal que $H(0, s) = \gamma(s)$, $H(1, s) = p_0$ para $p_0 \in M$ y $H(t, 0) = H(t, 1)$.

Teorema 2. Si Z es una variedad de clase C^2 de dimensión finita y simplemente conexa, toda 1-forma w de clase C^k sobre M es exacta si y sólo si es cerrada (Consultar [4] ó [11]).

De aquí en adelante supondremos que la variedad M de puntos de equilibrio de un sistema termodinámico es simplemente conexa, lo que intuitivamente significa que M no tiene hoyos

Proposición 3. (Primera ley de la termodinámica)

La 1-forma de energía interna $\tilde{d}U$ es exacta: existe U definida en M tal que $dU = \tilde{d}U$

dm: Como hemos supuesto que M es simplemente conexa basta mostrar que $\tilde{d}U$ es cerrada lo que es muy sencillo:

$$\langle dY_i ; dY_j \rangle = \langle dY_j ; dY_i \rangle$$

pero en cada $q \in M$ $\langle dY_i ; dY_j \rangle = \frac{\partial Y_i}{\partial X_j}(q)$ según la proposición 2, por lo que resulta:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial X_j}(q) = \frac{\partial Y_j}{\partial X_i}(q)$$

siendo la 1-forma de energía interna cerrada.

Corolario 2. Si $\langle ; \rangle$ es el producto interior del postulado III la matriz de Gramm $G(q)$ de éste en la base $\{dY_0, \dots, dY_n\}$ es la matriz hessiana $H(U)$ de la energía interna:

$$G(q) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} (q) \right) = H(U)$$

donde $\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} (q) = D_{ij}(U \circ X^{-1})(X(q))$

dm: Como $dU = \sum_{j=0}^n Y_j(q) dx_j$, $Y_j(q) = \frac{\partial U}{\partial X_j} (q) = D_j(U \circ X^{-1})(X(q))$

y así $\frac{\partial Y_j}{\partial X_i} (q) = D_i(Y_j \circ X^{-1})(X(q)) = D_i(D_j(U \circ X^{-1}))(X(q)) =$

$= D_{ij}(U \circ X^{-1})(X(q))$ con lo que queda demostrado.

Según la definición 3, la diferencial de energía interna es la suma de dos términos, uno es el trabajo dW y otro una contribución energética asociada a la temperatura, que es el término $Y_0 dx_0$. Por tanto la diferencia de energía interna $\Delta U = U(q_2) - U(q_1)$ en un proceso que une los estados q_1 y q_2 , puede descomponerse en una suma:

$$\Delta U = W + Q \dots (17)$$

donde W es el trabajo realizado por el sistema y Q es energía ligada a los cambios de temperatura que fluye hacia el sistema durante el proceso, es decir, lo que se llama el calor.

Lema 3. Sea $B \subset \{X_0, \dots, X_n, Y_0, \dots, Y_n\}$ un subconjunto de $n + 1$ elementos Z_0, \dots, Z_n tal que para todo $j = 0, 1, \dots, n$, $X_j \notin B$ ó $Y_j \in B$ (no se repiten índices), entonces la función $Z(q) = (Z_0(q), \dots, Z_n(q))$ es una carta local de M en una vecindad

de cualquier punto de M

dm: Podemos suponer sin pérdida general que $B = [X_0, \dots, X_k, Y_{k-1}, \dots, Y_n]$. En este caso los vectores dZ_0, \dots, dZ_n son linealmente independientes porque la matriz $(\langle dZ_i ; dZ_j \rangle)$ no es sino:

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} \text{ donde } A = \left(\frac{\partial X_j}{\partial Y_i} (q) \right)_{j, i = 0, \dots, k} \text{ y } B = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_r}{\partial X_s} \end{pmatrix}$$

$r, s = k + 1, \dots, n$. Según la proposición 2 y el corolario 1.

Como A, B son matrices cuadradas que se obtienen eliminando filas y columnas de matrices que son definidas positivas, $\det A, \det B > 0$ y $\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}$ tiene determinante $\det A \times \det B > 0$. Por tanto dZ_0, \dots, dZ_n son vectores linealmente independientes y aplicamos lema 2.

IV Resultados para dos grados de libertad

Consideremos un sistema termodinámico cuya variedad M de puntos de equilibrio tiene dimensión dos. Para fijar las ideas, supondremos que las variables intensivas son temperatura Y_0 , presión P y las extensivas son la entropía X_0 y el volumen V . Como es posible describir un sistema con una combinación de variables intensivas y extensivas según el lema 3, se hace necesario utilizar una notación más precisa para denotar las derivadas parciales, en la que se indique cuales variables son las que permanecen fijas al derivar. De aquí en adelante escribiremos

$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z$ para denotar que se está derivando la variable termodinámica Y respecto a la X manteniendo Z constante.

Lema 4. Sea M de dimensión dos, entonces

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_j} = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{X_j}} \quad j \neq i. \quad (18)$$

dm: Consideremos $i = 0$ solamente. Sea

$$f(u_0, v_1) = (X_0, OY^{-1})(v_0, Y_1 OX^{-1}(u_0, u_1)) - u_0,$$

función que se anula en $u_0 = X_0(q)$, $u_1 = X_1(q)$, $v_0 = Y_0(q)$, $q \in M$.

Entonces se tiene que si $x = (X_0(q), X_1(q), Y_0(q))$

$$\frac{\partial f}{\partial u_0}(x) = \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_1}\right)_{Y_0}(q) \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_0}\right)_{X_1}(q) - 1 = -\left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0}\right)_{Y_1}(q) \left(\frac{\partial Y_0}{\partial X_0}\right)_{X_1}(q)$$

$$\frac{\partial f}{\partial v_0}(x) = \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0}\right)_{Y_1}(q)$$

y por la proposición 2 y el corolario 1, $\left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0}\right)_{X_1}(q) = \langle dX_0; dX_0 \rangle \neq 0$
 y $\left(\frac{\partial Y_0}{\partial X_0}\right)_{X_1}(q) = \langle dY_0; dY_0 \rangle \neq 0$

ahora bien, según el teorema de la función implícita, podemos escribir X_0 en términos de Y_0 y X_1 (lo que ya sabemos por el lema 3). Y además

$$\left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0}\right)_{X_1}(q) = \frac{-\frac{\partial f}{\partial v_0}(x)}{\frac{\partial f}{\partial u_0}(x)} = \frac{\left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0}\right)_{Y_1}(q)}{\left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0}\right)_{Y_1}(q) \left(\frac{\partial Y_0}{\partial X_0}\right)_{X_1}(q)} = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y_0}{\partial X_0}\right)_{X_1}(q)}$$

Definición 5. Se definen las capacidades caloríficas a presión constante y a volumen constante respectivamente por

$$C_p = Y_0 \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0} \right)_p \dots (19)$$

$$C_v = Y_0 \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0} \right)_v \dots (20)$$

y según el lema 4, $C_v = \frac{Y_0}{\left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0} \right)_v}$

Como se sabe que $Y_0 dX_0$ es calor, usualmente se reescriben 19 y 20 en forma simbólica como:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dY_0} \right)_p, \quad C_v = \left(\frac{dQ}{dY_0} \right)_v$$

Por ejemplo si las capacidades C_p y C_v son constantes, entonces para aumentar la temperatura ΔY_0 grados debe fluir hacia el sistema energía en la forma de calor $Q = C_p \Delta Y_0$ ó $Q = C_v \Delta Y_0$, según el proceso se realice a presión constante o a volumen constante.

Definición 6. Se definen los coeficientes de compresibilidad isotérmica K_T , compresibilidad adiabática K_S y expansión térmica β por:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{Y_0} \dots (21), \quad K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{X_0} \dots (22)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial Y_0} \right)_P \dots (23)$$

Denotemos por $\| \ \|$ la norma asociada con el producto interno $\langle ; \rangle$ entonces tenemos el siguiente:

Teorema 3. Los vectores $dY_0, dX_0, -dP, dV$ satisfacen:

- i). $\| dX_0 \|^2 = \frac{C_P}{Y_0}$
- ii). $\| dY_0 \|^2 = \frac{Y_0}{C_V}$
- iii). $\| -dP \|^2 = (V K_S)^{-1}$
- iv). $\| dV \|^2 = V K_T$
- v). $\| dX_0 \|^2 = \frac{C_V}{Y_0} + \frac{V \beta^2}{K_T}$

Este teorema de naturaleza geométrica tiene un cúmulo de aplicaciones físicas y proporciona condiciones que garantizan la estabilidad intrínseca de un sistema termodinámico.

dm: (i) Sea $q \in M$, $\| dX_0 \|^2 = \langle dX_0 ; dX_0 \rangle = \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0} \right)_P (q)$ (por el corolario 1). Según la definición 5, $C_P = Y_0 \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0} \right)_P$ y tenemos $\| dX_0 \|^2 = C_P / Y_0$.

(ii) $\| dY_0 \|^2 = \langle dY_0 ; dY_0 \rangle = \left(\frac{\partial Y_0}{\partial X_0} \right)_V (q)$ por la proposición 2 y usando el lema 4 y la definición 5:

$$\left(\frac{\partial Y_0}{\partial X_0} \right)_V (q) = \left(\frac{\partial X_0}{\partial Y_0} \right)_V^{-1} = \frac{Y_0}{C_V}$$

$$\text{iii) } \langle -dP, -dP \rangle = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{X_0} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{X_0}} = \frac{1}{VK_S}$$

por la proposición 2, el lema 4 y la definición 6.

$$\text{(iv) } \langle dV, dV \rangle = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{Y_0} = VK_T \quad \text{por cor. 1 y definición 6.}$$

(v) Aprovechemos ahora que dY_0 es ortogonal a dV según el postulado III, sea $U_T = \frac{dY_0}{\langle dY_0, dY_0 \rangle}$, $U_V = \frac{dV}{\langle dV, dV \rangle}$, entonces

$$dX_0 = \langle dX_0; U_T \rangle U_T + \langle dX_0; U_V \rangle U_V.$$

$$\text{También se tiene: } \langle dX_0; U_T \rangle = \frac{\langle dX_0; dY_0 \rangle}{\langle dY_0, dY_0 \rangle} = \frac{1}{\langle dY_0, dY_0 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\frac{Y_0}{C_V}}} = \sqrt{C_V/Y_0}$$

por el postulado III, la definición 5 y por ii).

$$\langle dX_0; U_V \rangle = \frac{\langle dX_0; dV \rangle}{\langle dV, dV \rangle} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial Y_0} (q) \right)_P}{\langle dV, dV \rangle} = \frac{V\beta}{\sqrt{K_T V}}$$

por el corolario 1, la definición 6 y por (iv).

Como U_T y U_V forman una base ortonormal:

$$\langle dX_0, dX_0 \rangle = \langle dX_0; U_T \rangle^2 + \langle dX_0; U_V \rangle^2 = \frac{C_V}{Y_0} + \frac{V\beta^2}{K_T}$$

$$\text{Corolario 2. } C_P - C_V = \frac{Y_0 V \beta^2}{K_T} > 0 \dots (24)$$

dm: Utilizar (v) y (i) del teorema anterior.

La primera consecuencia física del teorema 3 es la positividad de los coeficientes C_V, C_P, K_S, K_T condición que está fuertemente asociada a la estabilidad de un sistema, pues la desigualdad $K_T > 0$ no es sino la desigualdad $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ que fué discutida junto con el gas de van der Waals, y es fácil ver que si suponemos que cualquiera de estos coeficientes, digamos C_P , es negativo, llegamos a la conclusión de que el sistema es inestable y cualquier pequeña perturbación produce cambios extremos (la situación $C_P = 0$, en cambio no conduce a nada así como en el cálculo diferencial no podemos asegurar nada si solamente sabemos que la derivada segunda de una función se anula en un punto crítico).

La parte más interesante del teorema es el corolario 2 que no solamente nos da otra desigualdad: $C_P > C_V$ sino que nos proporciona explícitamente el valor de la diferencia $C_P - C_V$ en términos de coeficientes que se pueden determinar en el laboratorio. La conclusión del corolario 2, es tan importante en la termodinámica que no hay tratado de termodinámica que no la mencione y utilice. Con su ayuda vemos que para un gas ideal, se tiene $C_P - C_V = R$ mientras que para un gas de van der Waals la expresión es más complicada: $C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$.

La explicación física de la desigualdad $C_P > C_V$ es que si se eleva la temperatura de un sistema ΔY_0 grados, un proceso a presión constante consume más energía en la forma de calor que

uno a volumen constante, ya que el sistema, en el primer caso, no sólo absorbe energía del medio para aumentar su temperatura, sino que adicionalmente necesita energía para realizar un trabajo $P \Delta V$ pues su volumen cambia. En el caso de los líquidos y los sólidos, en los que el cambio de volumen es pequeño, las dos capacidades caloríficas se parecen mucho esto es: $C_p - C_v \approx 0$

V Segunda Ley de la termodinámica

Sean Y_j, X_j $j = 0, 1, \dots, n$, las variables intensivas y extensivas respectivamente, de un sistema termodinámico A enclavado en otro mayor, el universo. Sean Y_j^a, X_j^a $j = 0, 1, \dots, n$, las correspondientes variables de los alrededores del sistema. Por ejemplo, si A es un centímetro cúbico de agua en el seno de una cantidad mayor de este fluido, podemos suponer que es posible aislar A a ponerlo en contacto con el resto del líquido, de modo que tenemos un conjunto de variables que describen el estado de A y otro conjunto de variables Y_j^a, X_j^a , que determinan las condiciones físicas del resto del fluido (no tomamos en cuenta la gravedad así que la presión no depende de la profundidad).

Ahora bien, sabemos que al ponerse el sistema A en contacto con sus alrededores, en el equilibrio se tendrá $Y_j^a = Y_j$ de manera que si se quiere definir un potencial \bar{U} que se minimice en los puntos de equilibrio, para unos alrededores fijos basta

poner
$$d\bar{U} = \sum_{j=0}^n (Y_j - Y_j^a) dx_j = dU - \sum_{j=0}^n Y_j^a dx_j \dots (25)$$

El potencial $\bar{U} = U - \sum_{j=0}^n Y_j^a X_j$ se minimiza en los estados de equilibrio, pues $d\bar{U} = 0$, cuando $Y_j = Y_j^a$; siendo su matriz hessiana $H(\bar{U}) = H(U - \sum_{j=0}^n Y_j^a X_j) = H(U)$, igual a la matriz hessiana de la energía interna que es definida positiva (proposición 2).

El potencial \bar{U} se denomina la disponibilidad del sistema.

Cuando un proceso se realiza manteniéndose todas las variables extensivas constantes en el universo, $X_j^a + X_j$ es constante y $dx_j = -dx_j^a$, es decir que la diferencial de energía total es $dU_{total} = dU + dU_{alrededores} = \sum_{j=0}^n Y_j dx_j + \sum_{j=0}^n Y_j^a dx_j^a \dots (26)$

pero como $dx_j = -dx_j^a$ resulta:

$$dU_{total} = \sum_{j=0}^n (Y_j - Y_j^a) dx_j = d\bar{U} \dots (27)$$

y vemos así que cuando se realizan procesos a entropía total constante (y todas las demás variables extensivas X_{jtotal} constantes) la energía interna total coincide con la disponibilidad.

Podemos enunciar en términos de la energía interna la segunda ley de la termodinámica como sigue: "Si la entropía total permanece constante y los alrededores tienen condiciones fijas, el estado de equilibrio de un sistema es aquel cuyas condiciones X_0, \dots, X_n minimizan la energía total \bar{U} ".

Si en cambio, lo que permanece fijo es la energía interna total, entonces $\sum_{j=0}^n Y_j dx_j + \sum_{j=0}^n Y_j^a dx_j^a = 0$, y como el volumen, el

número de moles permanecen constantes en el universo, es decir

$$dx_j = - dx_j^a \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad \text{tenemos:}$$

$$Y_0 dx_0 + Y_0^a dx_0^a = - \sum_{j=1}^n (Y_j - Y_j^a) dx_j \quad \dots (28)$$

sea $dx_0 + dx_0^a = ds$ la entropía total, entonces:

$$Y_0^a (ds - dx_0) + Y_0 dx_0 = - \sum_{j=1}^n (Y_j - Y_j^a) dx_j$$

es decir:

$$ds = - \sum_{j=0}^n \frac{(Y_j - Y_j^a) dx_j}{Y_0^a} \quad \dots (29)$$

así que en los estados de equilibrio $ds = 0$ y la matriz hessiana

$$\text{de } S \text{ es } H(S) = - \frac{1}{Y_0^a} H(U - \sum_{j=0}^n Y_j^a X_j) = - \frac{1}{Y_0^a} H(U) \quad \dots (30)$$

por otra parte, la temperatura de los alrededores es positiva, y la matriz hessiana de S es menos una matriz definida positiva, es decir, S se maximiza. La segunda ley de la termodinámica puede expresarse en términos de la entropía como sigue: "Si la energía interna total permanece constante y los alrededores tienen condiciones fijas, el estado de equilibrio de un sistema es aquel cuyas condiciones X_j maximizan la entropía total S ", y de esta manera, si el universo que estamos considerando: sistema + alrededores, tiene energía total constante, cualquier proceso que tenga

lugar en éste será tal que S aumente hasta su valor máximo (que es el de las condiciones X_j en las que $Y_j = Y_j^a$) (*).

Esta observación que acabamos de hacer: que la entropía siempre aumenta cuando la energía total es fija, imprime a los procesos de la naturaleza una dirección, la dirección en la que S aumenta. Por ejemplo sean q_1 y q_2 dos estados de equilibrio y γ un proceso que une q_1 con q_2 . Supóngase que $S(q_1) < S(q_2)$, entonces γ sólo puede recorrerse en una dirección: desde q_1 como punto inicial hasta q_2 como punto final, a menos que, con nuestra intervención o la de algún otro agente externo al sistema, la energía total del universo considerado aumente o disminuya. Aumentar la energía es lo que hacemos todos los días cuando conectamos un refrigerador a la corriente eléctrica proporcionándole energía adicional para que dentro de él ocurre un proceso en la dirección opuesta a la natural: que el calor fluya de un cuerpo a menor temperatura a uno de temperatura mayor. Si ahora regresamos al principio y tomamos en cuenta el teorema de recurrencia de Poincaré con sus consecuencias, vemos que para que en un sistema podamos observar un proceso en sentido opuesto al natural hay en realidad dos opciones: una es alterar su energía total, y la segunda es esperar el tiempo suficiente para que las leyes de la

(*) para la equivalencia de todas las formas de la segunda ley que se han dado consultar [1] y [3].

termodinámica dejen de ser válidas, es decir un tiempo que puede ser proporcional a 2^N , donde N es el número de partículas del sistema.

Referencias

- [1] H.B. Callen, Thermodynamics, John Wiley, N.Y. (1960).
- [2] J. Dieudonné, Elements d'analyse tome II Chapitres XII á XV.
Gauthnier -Villars, Paris.
- [3] E. Fermi, Thermodynamics.
- [4] Fleming, Functions of several variables, Addison -Wesley
1965.
- [5] J. M. Jauch, Found. Phys. 5, III, 1975.
- [6] A Sommerfeld, Thermodynamics and statistical mechanics,
Academic Press.
- [7] F. Weinhold, J. Chem. Phys. 63, 2479 (1975).
- [8] F. Weinhold, J. Chem. Phys. 63, 2484 (1975).
- [9] F. Weinhold, J. Chem. Phys. 63, 2496 (1975).
- [10] Zemansky, Heat and thermodynamics, McGraw -Hill 1975.
- [11] M. Spivak, Differential geometry Vol. I.
- [12] Kac M. On the motion of recurrence in discrete Stochastic
Processes, Bull. Am. Math. Soc. Vol. 53 (1947), 1002 - 1010.
- [13] Halmos, Lectures on ergodic theory.
- [14] Halmos, Measure theory, Van Nostrand Company 1950.