

Geometría dinámica: energía térmica

Francisco Treviño 203304950

16 de diciembre de 2009

Resumen

Proponemos una exploración al enfoque geométrico de la termodinámica, con fundamento en la formulación axiomática desarrollada por Constantin Carathéodory (1873-1950), con el objetivo práctico de ligar esta teoría con aplicaciones en fuentes de energía renovables, análisis de sistemas dinámicos resultantes y un acercamiento hacia algunas líneas de investigación en los territorios de la geometría y formas diferenciales.

Índice

1. Panorama	2
2. Herramental	5
3. Territorio	11
3.1. Las leyes de la termodinámica	12
3.2. La primera ley de la termodinámica	15
4. Teorema de Carathéodory	25
4.1. La segunda ley de la termodinámica	27
4.2. El principio de aumento de entropía	34
4.3. La energía libre y el potencial termodinámico	36
4.4. Algunas fórmulas termodinámicas	37
5. Aplicaciones	39
5.1. Sistemas de concentración solar	41
A. Apéndice	43
A.1. Elementos operacionales.	45
A.2. Equivalencia del principio de Kelvin y Carathéodory	48
A.3. Digresión sobre geometría subriemanniana	49
A.4. Relaciones de Maxwell	50
A.5. Pfaff	50
A.6. Ecuaciones diferenciales totales en tres variables	55
A.7. Definiciones	65

A.8. Lenguaje de formas	69
A.9. Digresión sobre topología de Cartan	71

1. Panorama

The strength of mathematics multiplies, like the giant Antaeus, when it makes contact with reality, the ground upon which it was grown.
Constantin Carathéodory.

La segunda ley de la termodinámica es una de las leyes que representan la perfección en física, a nivel macroscópico. Cualquier violación a esta ley resolvería las necesidades y, por ende, los problemas energéticos mundiales de un solo tajo.

Los acercamientos más importantes a la segunda ley de la termodinámica difieren en aspectos muy “sutiles”, además por tratarse de una ley empírica o fenomenológica, existen varias formas de establecerla y son equivalentes:

- Clausius: no hay proceso posible, cuyo único resultado sea que se transfiera calor desde un cuerpo hacia otro más caliente.
- Kelvin (Planck): no hay proceso posible, cuyo único resultado sea que un cuerpo se enfríe y realice trabajo.
- Carathéodory: en un entorno arbitrariamente cercano a cualquier estado termodinámico, existen estados que no pueden alcanzarse, a partir de un estado inicial, mediante procesos adiabáticos.

Aunque la segunda ley de la termodinámica sea una ley empírica, su formulación sistemática mediante axiomas nos ayuda a entender y exhibir claramente, mediante la lógica formal, los hechos básicos que forman el tejido de su teoría física. Hacia el final del siglo XIX algunos científicos pensaban que la meta final de la física teórica era la axiomatización perfecta de las teorías, esto debido en parte a la influencia del gran matemático David Hilbert.

La termodinámica como teoría física era un buen candidato para tal axiomatización, donde el modelo ideal era la geometría Euclidea. De hecho, la termodinámica es única incluso en el terreno de la física clásica por su elevada construcción lógica sobre unas cuantas leyes básicas: la abstracción de nuestra experiencia asumida como axiomas. En su estructura simple, se asemeja a la geometría. Entre varios intentos de axiomatización a la termodinámica el más exitoso se debe a Constantin Carathéodory.

Podemos hacer una analogía entre la forma en que Carathéodory trabaja en el *terreno de la termodinámica* y el trabajo de Albert Einstein en el *campo gravitacional*, dentro del mismo periodo 1905 – 1917; una especie de geometrización de la física. Cabe destacar que el resultado de tales investigaciones no es una derivación matemática de las leyes de la física, sino una formulación matemática, dado que las leyes de la física no pueden derivarse matemáticamente [37]; de hecho, como veremos más adelante, la base física de la segunda ley de la termodinámica es la imposibilidad de alcanzar físicamente ciertos procesos.

El estudio geométrico de la termodinámica se inició con la reformulación de Gibbs a la teoría en términos de estados de equilibrio y no de procesos. La superficie generada por el conjunto de estados de equilibrio de cierto sistema fue el primer objeto de estudio de Gibbs, proyectando de esta manera, la moderna teoría de variedades a través de la geometría diferencial [39]. Carathéodory describe completamente a un sistema termodinámico mediante un *espacio de estados*, Γ , representado como un subconjunto de una *variedad n -dimensional* dentro de la cual, las *variables de estado* sirven de coordenadas. Se asume que Γ está equipado con una topología Euclidea, aunque las propiedades métricas del espacio no juegan un papel importante en la teoría y no hay una preferencia por un sistema de coordenadas en particular. Sin embargo, las coordenadas no son arbitrarias completamente, Carathéodory hace una distinción entre coordenadas *térmicas* y coordenadas de *deformación*. El *estado* del sistema termodinámico se define por ambos tipos de coordenadas, mientras que la *forma*¹ de un sistema queda definida sólo por las coordenadas de deformación. En general, las coordenadas de deformación son importantes en la descripción de un sistema fuera del equilibrio, mientras que las coordenadas térmicas se definen únicamente para estados de equilibrio; se asume que mediante procesos adiabáticos se puede obtener cualquier forma final deseada a partir de todo estado inicial.

La idea general es desarrollar la teoría de tal manera que la segunda ley de la termodinámica nos proporcione una estructura matemática característica al espacio de estados. De esta manera, Carathéodory construye un espacio de estados abstracto tal que el enunciado empírico de la segunda ley se convierte en una propiedad topológica local. Así, el concepto de *accesibilidad o equivalencia adiabática* analiza los procesos entre distintos estados de equilibrio [46].

Cuando el número de propiedades termodinámicas, que definen un sistema excede a tres, la representación geométrica del sistema presenta cierta dificultad, dado que requerimos un espacio de más de tres dimensiones. Aunque no es necesario representar tal espacio físicamente, sí podemos analizarlo con las herramientas del lenguaje de la geometría como referencia [45]; conceptos tales como formas diferenciales, variedades, hipersuperficies, son herramientas que permiten estudiar analíticamente tales condiciones de sistema.

¹Gestalt

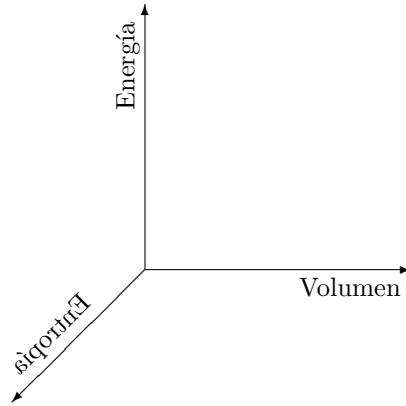


Figura 1: Marco de referencia para estados de equilibrio.

La ciencia de la termodinámica proporciona relaciones entre propiedades de sistemas únicamente, no sus valores absolutos. Con el fin de obtener valores puntuales, es necesario adoptar modelos microscópicos como la teoría cinética de gases y la teoría cuántica para realizar algunas correcciones a ese nivel. La termodinámica es una herramienta muy poderosa para indicar propiedades generales de sistemas, incluso si no controlamos la física involucrada a nivel microscópico. Otro gran logro de la termodinámica es que logra cuantificar los enunciados de la segunda ley, mediante el recurso de una cantidad mensurable: la *entropía*. Nociones tales como “ruido” y entropía pueden entenderse y satisfacer los principios de conservación de energía, incluyendo la teoría de motores brownianos, si son abordados desde la perspectiva de la mecánica estadística.

El lenguaje de *formas diferenciales* es muy flexible, permite combinar la primera y segunda leyes de la termodinámica en un solo enunciado de forma natural. Las formas diferenciales fueron desarrolladas, por Pfaff y otros, entre otras razones, para dar sentido a las ideas de Gibbs sobre termodinámica [39].

Constantin Carathéodory construye la segunda ley de la termodinámica en términos de propiedades puramente locales de una *relación de equivalencia*. La desventaja de tal formulación, puramente local, es la dificultad de derivar una *función de entropía cóncava definida globalmente*, dado que la entropía de un sistema termodinámico es una función creciente o constante en el caso ideal. Para lograr esta concavidad primero es necesario que el espacio de estados Γ , sobre el cual se define la entropía, S , sea un *conjunto convexo*, por lo tanto la elección del sistema de coordenadas es determinante.

Carathéodory introduce las nociones de temperatura y entropía en términos de soluciones de sistemas de ecuaciones diferenciales de Pfaff. De hecho él reemplazó las expresiones tradicionales de la segunda ley mediante la aseveración de su principio. La base del principio es un teorema matemático que establece que una forma Pfaffiana dQ posee un factor integrante, τ , (esto es, un campo escalar que al multiplicar $\tau dQ = d\sigma$, donde $d\sigma$ es una diferencial total o exacta y por lo tanto integrable) si y sólo si existe en cualquier vecindad de un punto P

al menos un punto P' que no puede alcanzarse desde P a lo largo cualquier curva en la superficie determinada por la condición $dQ = 0$. Si no existe un factor integrante τ para dQ el sistema se denomina *no-holonómico* [28]; por lo tanto si para un sistema existe al menos un punto inaccesible bajo la condición $dQ = 0$, entonces el sistema es *holonómico*, i.e. existe un factor integrante para dQ . Un proceso es irreversible en el sentido termodinámico, si y sólo si la *1-forma* dQ , no admite un factor integrante, i.e. el sistema es no-holonómico.

Cualquier cambio de estado de un sistema luego del cual el valor de la entropía sufra una variación, es irreversible. Carathéodory.

Un proceso es irreversible si el estado inicial del proceso no puede alcanzarse a partir del estado final *sin* que sucedan otros cambios o se realice trabajo sobre el sistema; i.e. “sin compensación”. Luego definiremos un tipo particular de procesos, “cuasi-estáticos”, su relación con los procesos irreversibles será evidente.

Se pueden distinguir, en general, dos aproximaciones formales a la termodinámica. Por un lado encontramos el acercamiento á la Carathéodory, basado en la integrabilidad de la forma Pfaffiana dQ , la cual representa el desarrollo de la línea de pensamiento iniciada por Clausius y Kelvin (William Thomson). Por otro lado está el acercamiento debido a Gibbs, en el cual la entropía se postula como un *mapa o función cóncava extensiva* de las propiedades extensivas del sistema [5].

El marco teórico desarrollado por Carathéodory, en su acercamiento a la termodinámica, explica este resultado al postular la integrabilidad de la *forma Pfaffiana* dQ que representa el “calor” infinitesimal, que es una cantidad derivada de la primera ley de la termodinámica no una propiedad, intercambiado reversiblemente. La integrabilidad de dQ significa que existe un factor integrante τ y una función σ , llamada entropía empírica, tales que $dQ = \frac{1}{\tau}d\sigma$, donde $d\sigma$ es una diferencial total, integrable [4].

Recientemente se ha desarrollado el formalismo de la *geometro-termodinámica*² [38], con el fin de incorporar otras herramientas matemáticas, como el concepto de invariantes de Legendre, a la descripción geométrica de la termodinámica.

2. Herramental

One geometry cannot be more true than another; it can only be more convenient. Poincaré.

²GTD: Geometrothermodynamics

Tomaremos un par de conceptos y definiciones del libro de Arnold Sommerfeld [43], en su tratamiento axiomático de la termodinámica, que se ha constituido como una base sólida y fundamental en el estudio de la física a través de sus ya clásicos libros.

Definición 1. Existe una propiedad, parámetro de estado: *temperatura*. La igualdad de temperatura es una condición necesaria para el equilibrio térmico entre dos sistemas o entre dos partes de un sistema.

Debemos considerar el nuevo concepto de temperatura como una cuarta dimensión, adicionalmente a las cantidades mecánicas de *longitud, masa y tiempo*.

Definición 2. *Sistema mecánico* es una colección de puntos o cuerpos materiales que pueden describirse especificando geométricamente vínculos, enlaces o fuerzas que se pueden definir; para describir el estado de un *sistema termodinámico* es necesario especificar adicionalmente las temperaturas de sus componentes y los detalles de la energía transferida entre ellos.

En el análisis de sistemas termodinámicos encontraremos relaciones matemáticas que involucran algunas funciones y diferenciales de funciones. En términos físicos esto es, propiedades intensivas y extensivas respectivamente. Más adelante, cuando definamos el trabajo mecánico, veremos un criterio para decidir si una propiedad de un sistema termodinámico es intensiva o extensiva en términos matemáticos.

Para dar una definición matemática del concepto de “propiedad termodinámica” o “función, parámetro de estado” es necesario considerar su diferencial. Sea T una función continua y suave C^2 , i.e. tiene derivadas parciales de segundo orden y además estas son continuas, de las variables independientes x, y , (dos propiedades medibles de un sistema tales como su presión, volumen, magnetización, etc.), entonces expresamos

$$dT = Xdx + Ydy; \quad X = \frac{\partial T}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (1)$$

Luego tenemos

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \quad (2)$$

que es la condición necesaria y suficiente para que (1) sea una *diferencial perfecta o total*, es decir integrable. Gracias a los teoremas de existencia y unicidad de soluciones de la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias, una ecuación de la forma (1) siempre puede integrarse mediante un factor integrante. Esta condición es equivalente a establecer a T como una *propiedad termodinámica*. La misma condición puede escribirse en forma integral:

$$\oint dT = 0, \quad (3)$$

para cualquier curva cerrada en el plano— xy , esto es, que la función T es independiente de la trayectoria de integración.

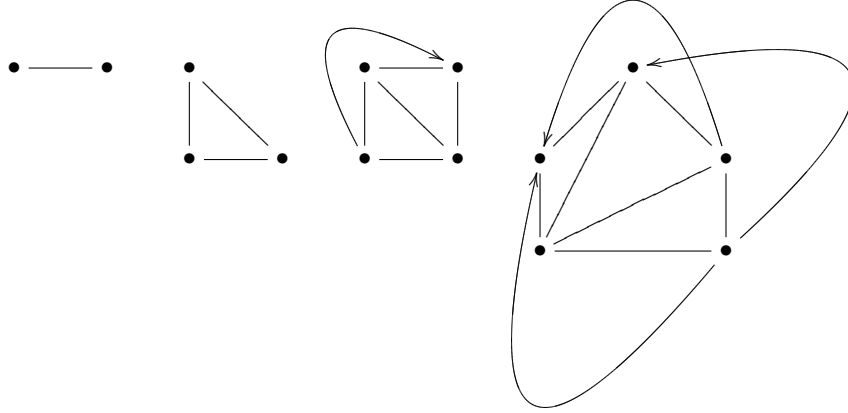


Figura 2: Diagramas à la Maxwell; condiciones necesarias de integración: los puntos representan las variables independientes, las líneas las condiciones necesarias de integración.

En el caso general, para n dimensiones, las condiciones necesarias y suficientes para que una expresión

$$\sum_k y_k(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_k$$

de n variables sea la diferencial total df de una función $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ son

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k}, \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (4)$$

La expresión algebraica que nos da las condiciones necesarias de integración, la anulación del rotacional, en términos del número de variables independientes n para una ecuación diferencial parcial en la forma (4) es

$$\binom{n}{2} = \frac{n(n-1)}{2}, \quad (5)$$

James Clerk Maxwell proponía lo anterior geométricamente como se muestra en la figura 2.

Estas condiciones son consecuencia de las relaciones

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = y_k, \quad \frac{\partial y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k}. \quad (6)$$

Teorema 1. Sea σ una superficie bilateral en un subespacio vectorial de \mathbf{R}^3 , con una curva orientada s como su frontera, ambas suaves y continuas. Para cada elemento de superficie $d\sigma$, construyamos un vector unitario normal \hat{n} apuntando en la dirección que se forma al seguir la regla de la mano derecha con la

orientación de s , entonces la *circulación* de un campo vectorial \vec{A} alrededor de s es igual al flujo del *rotacional* de \vec{A} , $\vec{\nabla} \times \vec{A}$, sobre σ ;

$$\int_{\sigma} \vec{\nabla} \times \vec{A} \cdot \hat{n} d\sigma = \oint_s \vec{A} \cdot d\vec{r}, \quad (7)$$

esta ecuación es el *teorema de Stokes* presentado y demostrado por Arnold Sommerfeld [42].

En general la demostración del teorema de Stokes se realiza mediante argumentos geométricos, por ejemplo [2], [25]. Un esbozo de la prueba mediante argumentos geométricos consiste en dividir la superficie σ que queremos analizar en elementos de área infinitesimales, luego tomamos la circulación, i.e. la integral de línea, de cada uno de los elementos de área que conforman la superficie total. Luego a partir de la definición de la suma o integral de Riemann, sumamos las contribuciones individuales de cada elemento infinitesimal. Por construcción geométrica podemos ver que las contribuciones se anulan unas con otras dado que los elementos infinitesimales comparten las aristas y por lo tanto la integral sobre cada línea frontera infinitesimal se cancela porque se toman en sentido contrario, excepto aquellas que conforman el borde, i.e. la curva frontera s de nuestra superficie total σ . Al final del proceso las contribuciones que sobreviven son sólo los bordes de las áreas infinitesimales que forman la curva orientada s . Este análisis geométrico y la definición del rotacional en términos integrales implican la validez del teorema de Stokes.

Para ligar el teorema de Stokes con la función dT definida en (1) tomaremos este ejemplo. Sea el campo vectorial \vec{A} y un vector unitario \hat{n} normal a una superficie σ

$$\vec{A} = Pdx + Qdy + Rdz, \quad \hat{n} = \hat{i} \cos \alpha + \hat{j} \cos \beta + \hat{k} \cos \gamma, \quad (8)$$

donde α, β, γ son los ángulos directores, i.e. los ángulos que el vector normal unitario \hat{n} forma con los ejes coordenados x, y, z respectivamente. El teorema de Stokes toma la forma

$$\oint_s (Pdx + Qdy + Rdz) = \quad (9)$$

$$\int_{\sigma} \left(\left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) \cos \alpha + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) \cos \beta + \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) \cos \gamma \right) d\sigma. \quad (10)$$

Para darle la misma forma diferencial, 1 - *forma*, que (1) tomemos un área plana S en el plano- xy , por lo tanto $dz = 0$, $\cos \alpha = \cos \beta = 0$, $\cos \gamma = 1$, $d\sigma = dxdy$, lo que implica

$$\oint_s (Pdx + Qdy) = \int_S \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dxdy, \quad (11)$$

esta expresión tiene la misma forma que nuestra función (1).

En términos de flujo de fluidos, el teorema de Stokes establece que, la circulación alrededor de la *curva* frontera C es igual al flujo del vector *vórtice* a través de una superficie arbitraria σ subtendida por la curva C [42].

La integral sobre la curva frontera se anula si la superficie integral en el teorema de Stokes se refiere a una superficie *cerrada*

$$\oint \vec{\nabla} \times \vec{A} \cdot \hat{n} d\sigma = 0$$

porque si la superficie es cerrada, esto es los puntos final e inicial en una trayectoria coinciden, podemos ir reduciendo la trayectoria de integración, una curva cerrada, tanto como queramos hasta llegar a un punto, donde la trayectoria se hace cero. Suponemos aquí que se trata de una superficie simplemente conexa, sin huecos. En particular, si el campo vectorial \vec{A} es el gradiente de una función escalar, digamos $\vec{A} = \vec{\nabla}U$, entonces la expresión diferencial

$$A_s ds = A_x dx + A_y dy + A_z dz$$

es la diferencial total dU . En este caso

$$\oint A_s ds = 0$$

para cualquier curva frontera, dada la definición del rotacional de un campo vectorial en forma integral

$$\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A} = \lim_{ds \rightarrow 0} \frac{1}{ds} \oint_{dC} \vec{A} \cdot d\vec{r} \quad (12)$$

donde ds es un elemento pequeño de área perpendicular al vector unitario \hat{n} , dC es la curva cerrada que forma la frontera de ds , dC y \hat{n} están orientados en el sentido de la regla de la mano derecha.

El primer miembro de (7) entonces debe anularse para cualquier superficie σ y cualquier dirección normal n . En particular

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla}U = 0$$

siempre se cumple.

La ecuación $\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0$, escrita en coordenadas rectangulares, es equivalente a las *tres condiciones* para que la expresión

$$\vec{A} \cdot d\vec{r} = A_x dx + A_y dy + A_z dz \quad (13)$$

sea una diferencial total.

Como $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ se anula debido a la ecuación (2), concluimos que (3) es equivalente a la afirmación de que T es una propiedad termodinámica. Cuando tenemos dos variables independientes siempre es posible transformar la expresión (1) en una diferencial total al dividirla por algún denominador $\tau(x, y)$, incluso si este no era un *factor integrante* originalmente [43].

Para ecuaciones con tres variables independientes, $\vec{A} \cdot d\vec{r} = Xdx + Ydy + Zdz$, en general no es posible transformarlas en una diferencial perfecta, integrable. Las condiciones necesarias y suficientes de integrabilidad para una ecuación de este tipo, expresadas en forma vectorial son

$$\vec{A}_0 \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}_0 = 0, \quad (14)$$

esto es, que el vector debe ser normal a su rotacional, porque si suponemos nuestro campo vectorial \vec{A} , como el producto de un campo escalar λ y un campo vectorial \vec{A}_0 ,

$$\vec{A} = \lambda \vec{A}_0,$$

entonces $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ toma la forma

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \lambda \vec{\nabla} \times \vec{A}_0 + \vec{\nabla} \lambda \times \vec{A}_0 \quad (15)$$

ahora si multiplicamos \vec{A}_0 por (15) obtenemos

$$\vec{A}_0 \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{A}_0 \cdot \lambda \vec{\nabla} \times \vec{A}_0 + \vec{A}_0 \cdot \vec{\nabla} \lambda \times \vec{A}_0, \quad (16)$$

llamemos al vector $\vec{\nabla} \lambda$ como \vec{B} y apliquemos al segundo término del lado derecho de (16) la identidad vectorial

$$\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \times \vec{A}) \quad (17)$$

obtenemos por la definición del producto vectorial

$$\vec{B} \cdot \vec{A}_0 \times \vec{A}_0 = 0; \quad (18)$$

reduciendo (15) con este resultado tenemos

$$\vec{A}_0 \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{A}_0 \cdot \lambda \vec{\nabla} \times \vec{A}_0 = 0, \quad (19)$$

como λ es una función escalar arbitraria, tenemos

$$\vec{A}_0 \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}_0 = 0, \quad (20)$$

de esta manera, expresando al campo vectorial \vec{A} como el producto $\lambda \vec{A}_0$, la condición $\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0$, es posible si y solo si (14) se cumple. Mostraremos algunos ejemplos en el apéndice A.6.

Así concluimos que para que una variable T sea considerada como una propiedad, dT debe ser una diferencial perfecta, es decir, $\oint dT = 0$ en términos integrales.

En general, las condiciones (2) no se satisfacen, sería análogo a pedir que el campo vectorial en cuestión fuera irrotacional, i.e. para un campo vectorial \vec{A} , tendríamos $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{0}$; la condición (2) es la componente z (en la dirección del vector unitario de base \hat{k}) del rotacional en \mathbf{R}^3 . En un subespacio vectorial de \mathbf{R}^3 , las condiciones *siempre* se cumplen si, en el lenguaje de análisis vectorial, podemos expresar a la función \vec{A} como el *gradiente* de una función escalar, $\vec{\nabla}\phi$, o *función potencial*, así podemos concluir que si $\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0$ en cierta región, entonces \vec{A} es el gradiente de una función escalar ϕ en tal región. Dicha aseveración en sentido contrario se cumple bajo la condición de que la función potencial ϕ tenga segundas derivadas parciales continuas. Cuando una función potencial ϕ existe, entonces el *campo \vec{A} es conservativo*, dado que la integral de línea alrededor de cualquier trayectoria cerrada se anula, [25], [7],

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0, \quad &\Leftrightarrow \quad \vec{A} = \vec{\nabla}\phi, \\ \Rightarrow \quad &\oint \vec{A} \cdot d\vec{r} = 0.\end{aligned}$$

En termodinámica buscamos diferenciales totales. Cuando encontramos ecuaciones de la forma (1), el problema consiste en determinar si tales funciones dependen solamente de los puntos inicial y final, esto es, si dT es una diferencial exacta o que es *independiente de la trayectoria*; en tal caso el requerimiento de T es exactamente análogo a la condición irrotacional de T [2].

Para analizar el caso de un campo vectorial \vec{T} en un subespacio vectorial \mathbf{R}^3 , tomamos una expresión Pfaffiana en tres variables, esto es

$$dT = Xdx + Ydy + Zdz, \quad X = \frac{\partial T}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial T}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial T}{\partial z}; \quad (21)$$

de tal manera que tenemos las tres condiciones necesarias y suficientes para que dT sea una diferencial perfecta

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}. \quad (22)$$

3. Territorio

Nous devons donc conclure que les deux principes de l'augmentation de l'entropie et de la moindre action, entendu au sens Hamiltonien, sont inconciliables. Poincaré.

Constantin Carathéodory fue un poderoso analista que entendió la importancia de la simplicidad y elegancia naturales de las matemáticas. Su formulación matemática de la termodinámica atrajo la atención de físicos muy importantes pero quedó de alguna forma fuera de la corriente teórica principal. Él estaba interesado en la manera tan íntima en que la física se relaciona con las

matemáticas a nivel básico. Su estudio sobre los fundamentos axiomáticos de la termodinámica, fue el único trabajo que resolvió mentalmente, de principio a fin, antes de plasmarlo en papel [23]. El acercamiento a la segunda ley de la termodinámica, desarrollado de esta forma, es el “único físicamente correcto, además logra la máxima simplicidad lógica, reduciendo al mínimo el número de variables indefinibles” [13].

Es posible derivar la teoría termodinámica completa, sin asumir la existencia de “calor”³, i.e. de una cantidad física que difiere de las cantidades mecánicas habituales. Constantin Carathéodory [23].

La termodinámica clásica se limita a estados de equilibrio de sistemas y a procesos que ocurren muy lentamente. No aparece ninguna cantidad con la dimensión del tiempo; el tiempo entra en consideración, si acaso, via los conceptos de “antes y después”. Por lo tanto, en el caso de procesos que ocurren rápidamente, sólo se discuten los estados inicial y final del sistema. La termodinámica no considera la naturaleza del “calor”, este problema se trata en la teoría cinética de los gases [36]. En nuestro análisis consideraremos sistemas adiabáticos, en lugar de procesos cíclicos, i.e. procesos en los cuales el sistema inicia y termina en el mismo estado termodinámico.

3.1. Las leyes de la termodinámica

Seguiremos puntualmente la presentación realizada por Subrahmanyan Chandrasekhar [13] de la formulación axiomática de Constantin Carathéodory [9] porque, no sólo es una de las pocas exposiciones completas del trabajo de Carathéodory en relación a la termodinámica, sino que desarrolla rigurosamente el contenido matemático de la teoría sin perder de vista nunca el significado físico de cada uno de los pasos apoyándose, además, en argumentos geométricos como otra herramienta que permite pasar del análisis a la aplicación lógicamente.

Consideramos únicamente sistemas termodinámicos simples, i.e. gases y líquidos sin interacción química. Un fluido homogéneo es el ejemplo más simple de sistema termodinámico, incluyendo el caso particular de gases y vapores. En la explicación puramente mecánica de cuerpos en equilibrio, el estado interno de un sistema con masa conocida se determina si conocemos su volumen específico, V . Pero en general esto no es cierto, dado que es posible cambiar la presión ejercida por un gas sin alterar su volumen específico. Un fluido posee un solo *grado de libertad* mecánico, su volumen, que es una propiedad extensiva, y un solo grado de libertad térmico, su temperatura, que es una propiedad intensiva.

³Wärme

Definición 3. Las variables termodinámicas son cantidades macroscópicas mensurables que caracterizan a un sistema.

Para especificar completamente el estado interno de un sistema termodinámico, se introducen la presión, p , y el volumen específico, V , como variables independientes; se les suele llamar, respectivamente, fuerza y desplazamiento generalizados.

En general se considera a la presión como función de la temperatura y el volumen, a este tipo de relación la llamaremos ecuación de estado o ecuación característica

$$p = f(T, V). \quad (23)$$

Asumimos que es posible aislar sistemas individuales de sus alrededores por medio de *recipientes* y que un sistema puede dividirse internamente mediante algún tipo de pared que evita la mezcla de sus componentes. Se consideran dos tipos de partición:

- Paredes adiabáticas: si a un cuerpo en equilibrio se le confina en un recipiente adiabático, en ausencia de campos de fuerzas externas, entonces la única manera de cambiar el estado interno del cuerpo es mediante desplazamientos de alguna parte de las paredes del recipiente. La única manera de cambiar el estado interno de un cuerpo contenido en un recipiente adiabático es aplicándole una cantidad finita de trabajo externo.
- Particiones diatérmicas: si un recipiente adiabático contiene dos cuerpos en equilibrio separados internamente por una pared diatérmica, entonces existe una relación definida entre los parámetros p_1, V_1, p_2, V_2 , que establecen el estado de cada uno de los cuerpos; esta relación depende sólo de la naturaleza de los cuerpos. En términos funcionales

$$F(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0. \quad (24)$$

Llamaremos a esta expresión de contacto térmico la “condición de equilibrio”; la pared entre los cuerpos se introduce solamente para simbolizar la imposibilidad de intercambio material [6].

Condiciones para el equilibrio térmico. Dos cuerpos están en contacto térmico si ambos se encuentran en el mismo contenedor adiabático separados por una pared diatérmica. La condición para el equilibrio térmico se expresa como la ecuación (24), la cual nos indica que existe una relación definida entre las variables p_1, V_1, p_2, V_2 ; esto es, el equilibrio entre estas variables no se cumple para valores arbitrarios de ellas.

Un gas ideal es el estado límite o ideal al cual un gas real tiende cuando se expande indefinidamente, las leyes que aplican a los gases ideales son la ley de Boyle, la ley de Charles y la ley de Avogadro, las cuales establecen relaciones funcionales de estado, $p = f(T, V)$.

La comprobación empírica de la condición de equilibrio para un par de gases ideales en contacto térmico, es que siempre cumplen que:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = 0.$$

Temperatura empírica. Si dos cuerpos se encuentran respectivamente en equilibrio térmico con un tercero, entonces los dos cuerpos originales también estarán en equilibrio térmico si se les pone en contacto (térmico).

Si $(p_1, V_1), (p_2, V_2), (\bar{p}_1, \bar{V}_1), (\bar{p}_2, \bar{V}_2)$ definen dos estados distintos de dos sistemas diferentes, no necesariamente de dos cuerpos diferentes, y tanto (p_1, V_1) como (p_2, V_2) están en equilibrio térmico con (\bar{p}_1, \bar{V}_1) , y si además (p_1, V_1) está en equilibrio térmico con (\bar{p}_2, \bar{V}_2) , entonces siempre se cumple que (p_2, V_2) estará en equilibrio térmico con (\bar{p}_2, \bar{V}_2) .

Por la condición de equilibrio (24), lo anterior puede expresarse matemáticamente⁴:

$$F(p_1, V_1, \bar{p}_1, \bar{V}_1) = 0, \quad F(p_2, V_2, \bar{p}_1, \bar{V}_1) = 0, \quad F(p_1, V_1, \bar{p}_2, \bar{V}_2) = 0, \quad (25)$$

implican la validez de

$$F(p_2, V_2, \bar{p}_2, \bar{V}_2) = 0. \quad (26)$$

Pero esto es posible si, y sólo si, la relación $F(p, V, \bar{p}, \bar{V}) = 0$ tiene la forma

$$t(p, V) - \bar{t}(\bar{p}, \bar{V}) = 0. \quad (27)$$

En la ecuación (27), t y \bar{t} no son únicas; por la condición de equilibrio (24), la

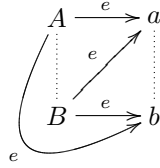


Figura 3: Diagrama à la Maxwell; A y B (a y b) denotan los estados inicial y final del sistema 1 (2); el índice e denota equilibrio térmico.

ecuación (27) también puede expresarse como

$$T[t(p, V)] = T[\bar{t}(\bar{p}, \bar{V})], \quad ((27)') \quad (27')$$

donde $T(x)$ puede ser una función arbitraria definida para x .

La condición de equilibrio (24), puede tomar una multiplicidad de valores expresados de la forma (27). Los valores $t(p, V)$ y $\bar{t}(\bar{p}, \bar{V})$, definen en una escala arbitraria, la *temperatura empírica* de los dos cuerpos; si los dos cuerpos están tanto en contacto térmico como en equilibrio, entonces la igualdad de las temperaturas empíricas siempre se cumple. Si

$$t = t(p, V) \quad \bar{t} = \bar{t}(\bar{p}, \bar{V}), \quad (28)$$

⁴Esta ley tiene un fuerte patrón en común con el primer axioma de la geometría Euclidea, esto es, “cosas iguales a la misma cosa son iguales entre ellas” [37].

entonces, en equilibrio

$$t = \bar{t}. \quad (29)$$

En términos geométricos las ecuaciones (28) definen en los planos (p, V) y (\bar{p}, \bar{V}) , respectivamente, una familia de *curvas uni-paramétricas* llamadas “isotermas”, las curvas con un valor constante, θ digamos, son independientes de la escala de temperatura [6]. Las ecuaciones (28) son las llamadas “ecuaciones de estado”.

Si se define la escala de temperatura empírica, entonces siempre es posible escoger dos de las tres variables p , V , y t como las variables independientes que definen el estado de un sistema. De la misma manera, dos funciones independientes de las variables p , V , y t son suficientes para especificar completamente el estado del sistema.

3.2. La primera ley de la termodinámica

Introducimos el concepto de *energía* axiomáticamente y sin referencia alguna a la mecánica, i.e. el espacio de trabajo natural cuando se trata con sistemas que involucran posiciones y velocidades [17], sin consideraciones a nivel microscópico que corresponden a la mecánica estadística:

Definición 4. Todo sistema termodinámico posee una propiedad característica o parámetro de estado, su *energía*. En un sistema aislado, se conserva la cantidad de energía total.

En términos experimentales el trabajo sistemático de James Prescott Joule establece que a fin de llevar un cuerpo, o sistema de cuerpos, adiabáticamente desde un estado inicial prescrito hasta otro estado final prescrito, i.e. desde un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio, se debe realizar la misma cantidad constante de trabajo mecánico o eléctrico, el cual es independiente de la manera en que se efectúe el cambio y sólo depende de los estados inicial y final prescritos.

Especifiquemos el estado inicial del sistema con p_0, V_0, \dots , y el estado final con p_1, V_1, \dots y sea W el trabajo suministrado para llevar a cabo el cambio adiabáticamente. Entonces, de acuerdo a la primera ley, si mantenemos el estado inicial fijo, W sólo depende del estado final

$$W = U - U_0,$$

donde U , el símbolo de Clausius U para identificar la *energía interna* del sistema, es una función de los parámetros que determinan el estado del sistema; p y V para un solo cuerpo.

Definición 5. La unidad de “calor” es el trabajo mecánico necesario para cambiar la temperatura empírica, t , de un volumen unitario, constante, de agua entre dos valores definidos, de esta manera obtenemos el equivalente mecánico del “calor”.

Así, la medición de la cantidad de “calor” que se introduce a un sistema de alguna manera, se reduce al registro de la temperatura, no se mide la *cantidad de “calor” contenida en el sistema*. Se ha encontrado experimentalmente, gracias a Joule por ejemplo, que durante todos los procesos que involucran fricción la cantidad de trabajo utilizado, dW , involucra una proporción definida a la cantidad de “calor” generado, dQ , independiente a las condiciones en las que se lleve a cabo el experimento. Joule ha dado numerosas pruebas experimentales encontrando una relación cuantitativa bien definida

$$dW = JdQ, \quad (30)$$

donde J es el equivalente mecánico del “calor” con un valor numérico definido para cada sistema métrico en particular.

El trabajo mecánico aplicado a un sistema simple, por ejemplo un fluido en un contenedor cerrado con volumen V a presión p , al modificar el volumen inicial del sistema está dado por

$$dW = -pdV, \quad (31)$$

$$(32)$$

por lo tanto dW no es una diferencial perfecta, porque si lo fuese, entonces a partir de la definición funcional del trabajo mecánico $W = W(p, V)$ para este caso en particular tendríamos

$$dW = \frac{\partial W}{\partial p}dp + \frac{\partial W}{\partial V}dV; \quad (33)$$

de aquí inferimos que

$$\frac{\partial W}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial V} = -p \quad (34)$$

pero esto implica necesariamente que

$$\frac{\partial^2 W}{\partial p \partial V} \neq \frac{\partial^2 W}{\partial V \partial p}, \quad (35)$$

entonces concluimos que dW no es una diferencial perfecta. Si lo expresamos en términos integrales

$$\oint dW \neq 0,$$

para un sistema sujeto a un ciclo, esto es, cuando el sistema se logra regresar al estado inicial después de recorrer cierta trayectoria arbitraria. Por lo tanto podemos afirmar que W no es una propiedad de estado. De la misma forma, si nos referimos a (30), podemos asegurar que no existe una propiedad Q , un contenido característico de “calor” que describa simplemente el estado instantáneo de un sistema.

Energía interna de un sistema de cuerpos. Si en un proceso no adiabático se registra un cambio, $U - U_0$, en la energía interna del sistema y se ha realizado una cantidad de trabajo W en el sistema, entonces

$$Q = (U - U_0) - W. \quad (36)$$

De esta manera la noción de *cantidad de “calor”* no tiene significado independiente de la primera ley de la termodinámica. $(U - U_0)$ es una cantidad física que puede medirse experimentalmente mediante métodos mecánicos [6], mientras que Q es una noción derivada de la relación entre el trabajo y la energía interna. La ecuación (36) es la definición de “calor” en términos de cantidades puramente mecánicas.

La energía interna de un sistema de cuerpos es aditiva si los cuerpos están aislados adiabáticamente uno de otro, esto es, la energía del sistema es igual a la suma de las energías de los cuerpos individuales:

$$U = U_1 + U_2 + \cdots + U_n.$$

Después de este análisis, concluimos que la energía interna de un sistema termodinámico, U_n , es una función de estado, y de acuerdo con la primera ley, es una diferencial exacta.

En general, cuando dos o más cuerpos se ponen en contacto, la energía no es aditiva; sin embargo, esta desviación debe ser proporcional a la superficie de contacto o área común a los cuerpos que conforman al sistema, así para grandes volúmenes, la desviación de la ley aditiva de la energía es despreciable. Tenemos dos casos límite o extremos: la superficie de contacto es nula o infinita. Esto es, un sistema de cuerpos aislados entre sí en el cual no hay superficie de contacto o un sistema de cuerpos, subespacios infinitos, (es decir, suficientemente grandes en términos de ingeniería) entre los cuales la superficie de contacto común es infinita; a partir de esta idea se deriva el concepto de *horizonte*, desarrollado por Stephen Hawking que relaciona la segunda ley de la termodinámica con el área del sistema en cuestión. En estos casos extremos, la energía es aditiva.

Procesos. Al formular la primera ley asumimos que el trabajo realizado puede, en principio, medirse. En la práctica esto nos limita a sólo dos procedimientos esencialmente distintos para los cuales podemos medir el trabajo realizado.

- Procesos estacionarios: Los experimentos de Joule son un ejemplo de este tipo de procesos, porque podemos calcular el trabajo suministrado al sistema, en particular como el producto de la torca aplicada a unas aspas que revuelven agua dentro de un contenedor a velocidad constante multiplicada por la tasa de trabajo de las aspas girando. Esto provoca un sistema estacionario de corrientes en las cuales las aspas reciben una fricción constante del fluido de trabajo.
- Procesos cuasi-estáticos: son procesos infinitamente lentos, así el sistema se encuentra en estado de equilibrio en cualquier momento del proceso. El cambio de estado del sistema y sus pasos intermedios son reversibles. Por ejemplo la compresión infinitamente lenta de un gas, desde un volumen V_0 , hasta V_1 , en un recipiente que a su vez está inmerso dentro de un contenedor infinitamente grande de tal forma que la temperatura permanece constante. No hay otro cambio mas que el trabajo que se aplica al sistema durante este proceso. El proceso puede ocurrir también en sentido contrario, desde V_1 hasta V_0 , bajo una expansión infinitamente lenta del gas.

Se refiere a los procesos cuasi-estáticos como “reversibles”, porque en general es posible conducirlos en sentido contrario. Aunque de hecho, los procesos reversibles no son procesos en absoluto, más bien son secuencias de estados de equilibrio. Durante estos procesos, la capacidad del sistema para realizar trabajo se utiliza completamente y no se disipa energía alguna. El criterio para decidir si un proceso es reversible o no, es que si el proceso se deja correr y luego regresar al estado inicial, no debe registrarse ningún cambio duradero en los alrededores del sistema. Los cambios de estado, cuasi-estáticos adiabáticos, de un sistema simple son reversibles [9].

Cabe mencionar otros tipos de procesos. Si un proceso ocurre rápidamente, sólo es posible controlarlo si es cerrado respecto a sus alrededores. Por ejemplo la expansión libre de un gas en un recipiente con una partición vacía en principio, después del proceso el gas ocupa todo el volumen del recipiente y el proceso no es reversible.

Los cambios de estado isotérmicos ocurren cuando durante un proceso la temperatura del sistema permanece constante; $dt = 0$.

Un proceso o cambio de estado isoenergético es aquel durante el cual la energía interna del sistema no cambia. Los cambios de estado de sistemas completamente aislados son isoenergéticos; $dU = 0$.

Cambios cuasi-estáticos adiabáticos infinitesimales. Si tenemos un cuerpo inmerso en un recipiente adiabático y le aplicamos cuasi-estáticamente una cantidad *infinitesimal* de trabajo mecánico, dW , entonces diremos que hemos realizado un “cambio adiabático infinitesimal cuasi-estático”. Si durante tal cambio el volumen del sistema cambia, dV , entonces tendremos

$$dW = -pdV, \quad (37)$$

donde p es la presión de equilibrio. Entonces, de acuerdo a la primera ley de la termodinámica,

$$dQ = dU + pdV = 0. \quad (38)$$

También podemos expresar la primera ley estableciendo que la energía interna U_n del estado n es una función de estado; en términos matemáticos U_n es una función independiente de la trayectoria de integración.

Existen otras definiciones de trabajo. Para un sistema homogéneo tenemos la definición (37), si especificamos un sistema mediante su tensión superficial σ y su superficie A , el trabajo realizado por el sistema durante un cambio de estado es

$$dW = -\sigma dA. \quad (39)$$

Análogamente si el sistema se caracteriza mediante la magnetización M y la intensidad del campo magnético H , entonces el trabajo realizado por el sistema durante un cambio de estado es

$$dW = \vec{M} \cdot d\vec{H}. \quad (40)$$

La convención de signos para la definición de trabajo mecánico se considera positivo si el trabajo realizado por el sistema ha producido un cambio de estado positivo, un cambio positivo de las variables. Las cantidades p, σ, \vec{M} son llamadas propiedades intensivas (y_i) porque aparecen como factores en las expresiones para el trabajo mecánico. A las cantidades V, A, H se les llama propiedades extensivas (x_i) porque aparecen como diferenciales. Podemos expresar el trabajo mecánico en general como

$$dW = \sum_{k=1}^{n-1} y_k(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_k \quad (41)$$

Para un sistema de dos cuerpos contenidos en el mismo recipiente adiabático y separados uno del otro por una pared diatérmica, tenemos, dado que tanto Q como U son aditivas,

$$\begin{aligned} dQ &= dQ_1 + dQ_2 \\ &= dU_1 + dU_2 + p_1 dV_1 + p_2 dV_2 = 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Los cambios adiabáticos cuasi-estáticos finitos son secuencias continuas de estados en equilibrio y por lo tanto se representan como curvas en el espacio fase que satisfacen en cada punto ecuaciones de la forma (38) o (42), estas ecuaciones reciben el nombre de “ecuaciones de las adiabáticas”. Para un sistema de un solo cuerpo, el espacio fase se representa por el plano p, V .

Es un hecho elemental la imposibilidad de recuperar completamente el trabajo aplicado a un sistema invirtiendo el proceso mediante el cual se transfiere al sistema de un estado de equilibrio a otro, incluso para estados de equilibrio arbitrariamente cercanos. Por lo tanto podemos decir que existen estados inaccesibles adiabáticamente en la vecindad de un estado en particular [6].

Si consideramos U como función de V y t , su diferencial total es

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial t} dt. \quad (43)$$

Ahora (38) tomará la forma

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right) dt = 0. \quad (44)$$

La ecuación (42) tiene interés sólo cuando los dos cuerpos están en contacto térmico. De donde el sistema puede describirse por tres variables independientes, V_1, V_2 y t , la temperatura empírica común:

$$t(p_1, V_1) = \bar{t}(p_2, V_2) = t. \quad (45)$$

Entonces podemos escribir la ecuación (42) como

$$dQ = \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} + p_1 \right) dV_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2} + p_2 \right) dV_2 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial t} + \frac{\partial U_2}{\partial t} \right) dt = 0. \quad (46)$$

Las ecuaciones (44) y (46) son las ecuaciones de las adiabáticas. Este tipo de ecuaciones (44) y (46), se conocen como “ecuaciones diferenciales Pfaffianas”.

Teoría de ecuaciones diferenciales Pfaffianas. Las ecuaciones Pfaffianas son la expresión matemática de las experiencias térmicas elementales, las leyes de la termodinámica están conectadas con las propiedades de este tipo ecuaciones. Primero consideraremos expresiones Pfaffianas en dos variables x, y , que nos representan un fluido simple por ejemplo con variables V, t [6]:

$$dQ = X(x, y)dx + Y(x, y)dy, \quad (47)$$

la cual tiene la misma forma que la ecuación (44). La integral de dQ entre dos puntos P_1 y P_2 en general depende de la trayectoria de integración. Por lo tanto $\int_1^2 dQ$ en general no puede escribirse como $Q(x_2, y_2) - Q(x_1, y_1)$, dicho de otra forma, dQ no es integrable. Esto implica que en general dQ no es una diferencial total,

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial x_1} dx_1 + \cdots + \frac{\partial Q}{\partial x_n} dx_n, \quad (48)$$

de la función $Q(x, \dots, x_n)$. Si dQ fuera una diferencial perfecta, deberíamos tener $dQ = d\sigma$, donde σ es una función de las variables x, \dots, x_n ; así para el caso de dos variables independientes deberíamos tener

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy. \quad (49)$$

Al comparar (47) y (49), tenemos las igualdades (1) y (2), que son las condiciones necesarias y suficientes para que dQ sea una diferencial perfecta. Las condiciones (2) entre los coeficientes de cualquier expresión Pfaffiana no se cumplen necesariamente.

Gracias a la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias, afirmamos que una ecuación diferencial ordinaria en dos variables siempre puede resolverse. A partir de (47), la solución de una ecuación Pfaffiana en dos variables es

$$dQ = Xdx + Ydy = 0, \quad (50)$$

de donde

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}. \quad (51)$$

El lado derecho de la ecuación (51) es una función conocida de x y y , y por lo tanto la ecuación Pfaffiana (50) establece una dirección bien definida en cada punto del dominio de la función en el plano (x, y) . La solución de la función consiste simplemente en dibujar un *sistema de curvas* en el plano (x, y) tal que en cada punto, la tangente a la curva en ese punto tenga la misma dirección que la especificada por (50). Por lo tanto, la solución de la ecuación (50) define una *familia de curvas uni-paramétricas* en el plano xy .

Una interpretación física de esta propiedad geométrica de la ecuación (51) es que dado un campo de fuerzas en cierta región del espacio, podríamos medir con un aparato la dirección e intensidad del campo de fuerzas en dicha región y a partir de tales mediciones construir el modelo matemático que luego nos permitiría analizar el sistema completamente.

Entonces la solución de (50) puede escribirse como $\sigma(x, y) = c$ para alguna constante c . Luego

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} + \frac{\partial \sigma}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0. \quad (52)$$

A partir de (51) y (52) encontramos una relación de equivalencia basada en la lógica de sistemas en equilibrio,

$$f = X \frac{\partial \sigma}{\partial y}, \quad f = Y \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad (53)$$

$$\Leftrightarrow f = \frac{XY}{\tau}; \quad (54)$$

ahora lo aplicamos a (52)

$$Y \frac{\partial \sigma}{\partial x} = X \frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{XY}{\tau}, \quad (55)$$

donde $\tau(x, y)$ es un factor que depende de x y y . La ecuación (55) puede escribirse también como

$$X = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial x}; \quad Y = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial y}. \quad (56)$$

Si insertamos (56) en (47), tenemos

$$dQ = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy \right) = \tau d\sigma, \quad (57)$$

reacomodando

$$\frac{dQ}{\tau} = d\sigma; \quad (58)$$

esto es, si dividimos la expresión Pfaffiana (47) entre τ , obtendremos una diferencial perfecta (49). Así, a un factor τ , con esta propiedad se le llama factor o denominador integrante, $\frac{1}{\tau}$. Por lo tanto, una expresión diferencial Pfaffiana en dos variables, siempre admite un factor integrante. Dicho de otra manera, demostrar que la existencia de un denominador integrante para una expresión Pfaffiana en dos variables es un caso particular trivial [6], tomando en cuenta los teoremas de existencia de soluciones para ecuaciones diferenciales ordinarias de los cuales tenemos varios, el teorema de existencia de Carathéodory, el método iterativo de aproximaciones sucesivas de Picard, el teorema de Cauchy, el teorema de Peano. En fin, podemos decir que la existencia de soluciones es el teorema fundamental de la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias [15]. Este resultado es fundamental en termodinámica para la formulación matemática de la primera ley.

Cabe destacar aquí la belleza y elegancia del trabajo de Constantin Carathéodory, el ejemplo aquí mostrado es brutal porque uno de sus logros más importantes es haber demostrado cómo la física de los sistemas termodinámicos puede analizarse completamente mediante las herramientas matemáticas clásicas. Carathéodory demuestra cómo la existencia de la propiedad termodinámica entropía es una consecuencia lógica de las propiedades de las ecuaciones Pfaffianas. En el caso de dos variables independientes, el teorema de existencia y unicidad de soluciones para ecuaciones diferenciales ordinarias nos asegura la existencia de la solución al problema, sin embargo, Carathéodory también demostró el teorema clásico de existencia y unicidad con condiciones aún más “groseras”, menos rígidas, para este problema en particular. Es decir, propone la solución a un problema y además demuestra aún más fácilmente su existencia.

Demostraremos la existencia de un factor integrante para cualquier ecuación diferencial ordinaria siguiendo a Wolfgang Pauli [36]. Pfaff ha demostrado que una forma diferencial

$$\sum_k y_k dx_k$$

puede transformarse a su forma normal

$$\sum_{\nu=1}^m X_{2\nu} dX_{2\nu-1} + k dX_{2m+1},$$

donde $2m \leq n$ para n par, o $2m+1 \leq n$ para n impar. Si tenemos una forma diferencial $dh = y_1 dx_1 + y_2 dx_2$ de dos variables, tenemos dos posibilidades

- si dh es una diferencial exacta, entonces su forma normal es

$$dh = dX;$$

- si dh no es una diferencial exacta, entonces obtenemos al aplicarle su forma normal

$$dh = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 = X_2 dX_1 \quad (59)$$

$$\frac{dh}{X_2} = \frac{y_1 dx_1 + y_2 dx_2}{X_2} = dX_1. \quad (60)$$

entonces $\frac{dh}{X_2} = dX_1$ es una diferencial exacta, lo que significa que $\frac{1}{X_2}$ es un factor integrante. Por lo tanto, para una ecuación diferencial en dos variables, siempre existe un factor integrante.

Si remplazamos σ por otra función de σ , digamos $S[\sigma(x, y)]$, entonces $S = \text{constante}$ representará de nuevo las soluciones de la ecuación diferencial. En ese caso

$$dS = \frac{dS}{d\sigma} d\sigma = \frac{dS}{d\sigma} \frac{dQ}{\tau}, \quad (61)$$

$$= \frac{1}{T(x, y)} dQ, \quad (62)$$

$$T(x, y) = \tau(x, y) \frac{d\sigma}{dS}. \quad (63)$$

De lo anterior concluimos que T es también un factor integrante. Es así que, si una expresión Pfaffiana admite un factor integrante, debe admitir una infinidad de ellos. Este resultado aplica también para expresiones Pfaffianas en cualquier número de variables.

Ahora consideraremos expresiones Pfaffianas en tres variables, la generalización a más de tres variables es inmediata. Consideremos la expresión Pfaffiana

$$dQ = Xdx + Ydy + Zdz, \quad (64)$$

en la cual X, Y, Z , son funciones de las variables x, y, z . Nuestra ecuación termodinámica (46) tiene esta forma. La razón $dx : dy : dz$ define una dirección en un subespacio vectorial de \mathbf{R}^3 , porque si pensamos en un vector $d\vec{r} = dx\hat{i} + dy\hat{j} + dz\hat{k}$, entonces $d\vec{r}$ nos define una dirección en \mathbf{R}^3 , por lo tanto cualquier tupla de números reales (a, b, c) , que satisfaga la misma razón que define a $d\vec{r}$ en \mathbf{R}^3 , define también la misma dirección, aunque la magnitud del vector definido por la tupla (a, b, c) pueda ser diferente que $|d\vec{r}|$. La ecuación $dQ = 0$, correspondiente a (64), especifica que dx, dy, dz deben satisfacer una ecuación lineal en cada punto del espacio, y por ende determina cierto *plano tangencial* en cada punto del espacio (x, y, z) . De esta manera, cada derivada o cociente, $\frac{dy}{dx}, \frac{dy}{dz}, \frac{dz}{dx}$, nos representa una pendiente del vector de direcciones, que para este caso es un vector de \mathbf{R}^3 , además estamos considerando estados en equilibrio, así que los cocientes existen, además son continuos y definidos. Una solución de la ecuación Pfaffiana, $dQ = 0$, que pasa por un punto dado (x, y, z) , debe residir en el plano tangencial correspondiente a dicho punto; pero su dirección en el plano tangencial en arbitraria.

En general, dQ no será una diferencial perfecta. En el caso de que lo fuera tendríamos la igualdad, $dQ = d\sigma$, donde σ es alguna función de x, y, z , tal que

$$dQ = d\sigma(x, y, z) = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy + \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz. \quad (65)$$

De tal forma, al comparar (65) con (64) tenemos las siguientes relaciones,

$$X = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial \sigma}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial \sigma}{\partial z}; \quad (66)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}, \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (67)$$

Las relaciones (67) nos son necesariamente válidas para funciones arbitrarias X, Y, Z .

Podríamos preguntar cuándo una expresión Pfaffiana acepta factores integrantes, es decir, cuándo es posible determinar una función $\tau(x, y, z)$ tal que

$$\frac{dQ}{\tau(x, y, z)} = d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy + \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz. \quad (68)$$

Si pudiéramos determinar un factor integrante $\tau(x, y, z)$, entonces toda solución de la ecuación diferencial $dQ = 0$ sería también solución de $d\sigma = 0$; o la solución podría escribirse en la forma $\sigma(x, y, z) = \text{constante}$; esto es, las soluciones pueden ser cualquier curva arbitraria que resida en cualquier *superficie uni-paramétrica* de la familia $\sigma(x, y, z) = \text{constante}$. Es importante notar que en general no es posible encontrar factores o denominadores integrantes para expresiones Pfaffianas de más de tres variables, e.g. dos fluidos en contacto térmico [6], excepto bajo algunas circunstancias muy especiales; podemos verificarlo mediante algunos ejemplos. Es necesario apreciar esto, porque precisamente estas circunstancias especiales las encontramos en termodinámica.

La existencia de factores integrantes para expresiones Pfaffianas de más de dos variables no es un caso trivial. Lo probaremos mediante el siguiente ejemplo, tomado del libro de Max Born [6]. Consideremos la ecuación

$$dQ = -ydx + xdy + kdz = 0, \quad (69)$$

donde k es una constante. Si esta expresión Pfaffiana admitiera algún denominador integrante τ entonces

$$\frac{dQ}{\tau} = -\frac{y}{\tau} dx + \frac{x}{\tau} dy + \frac{k}{\tau} dz = d\sigma \quad (70)$$

es una diferencial perfecta. Por lo tanto deberíamos tener

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = -\frac{y}{\tau}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{x}{\tau}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{k}{\tau}. \quad (71)$$

Entonces tenemos

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{y}{\tau} \right) = -\frac{1}{\tau} + \frac{y}{\tau^2} \frac{\partial \tau}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\tau} \right) = \frac{1}{\tau} - \frac{x}{\tau^2} \frac{\partial \tau}{\partial x}, \quad (72)$$

podemos expresarlo

$$2\tau = x \frac{\partial \tau}{\partial x} + y \frac{\partial \tau}{\partial y}. \quad (73)$$

Continuamos el procedimiento para el siguiente par de variables

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{y}{\tau} \right) = \frac{y}{\tau^2} \frac{\partial \tau}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k}{\tau} \right) = -\frac{k}{\tau} = -\frac{k}{\tau^2} \frac{\partial \tau}{\partial x}, \quad (74)$$

de esta expresión obtenemos

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = -\frac{y}{k} \frac{\partial \tau}{\partial z}. \quad (75)$$

De la misma manera para el último par de variables

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k}{\tau} \right) = -\frac{k}{\tau^2} \frac{\partial \tau}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{x}{\tau} \right) = -\frac{x}{\tau^2} \frac{\partial \tau}{\partial z}, \quad (76)$$

de la misma manera también obtenemos

$$\frac{\partial \tau}{\partial y} = \frac{x}{k} \frac{\partial \tau}{\partial z}. \quad (77)$$

A partir de las relaciones anteriores (73), (75) y (77) sólo tenemos la única posibilidad para el factor integrante es $\tau \equiv 0$ lo cual contradice nuestra hipótesis.

4. Teorema de Carathéodory

Hasta ahora hemos visto que las expresiones diferenciales Pfaffianas se agrupan en dos clases, aquellas que aceptan factores integrantes y aquellas otras que no los aceptan, integrables y no integrables.

Consideremos una ecuación Pfaffiana en dos variables, (47). Entonces por cada punto del plano (x, y) pasa sólo una *curva* de la familia $\sigma(x, y) = c$, i.e. una solución de la ecuación Pfaffiana por el teorema de existencia y unicidad de soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias. Por lo tanto a partir de algún punto P en el plano, no podemos conectar todos los puntos en la vecindad del punto P mediante curvas que satisfagan la ecuación Pfaffiana. Es decir que no todos los puntos en la vecindad de un punto dado son *accesibles* desde el punto en cuestión mediante trayectorias adiabáticas, $dQ \equiv 0$.

Ahora consideremos una expresión Pfaffiana en tres variables, (64). Si admite un factor integrante, la situación es la misma que en el plano; todas las soluciones residen en una u otra familia de *superficies* $\sigma(x, y, z) = c$, así que no podemos acceder a todos los puntos en la vecindad o entorno de un punto en particular mediante curvas adiabáticas. Solamente serán accesibles los puntos que residan en una superficie perteneciente a la familia $\sigma(x, y, z) = c$, que pase por el punto que se esté considerando. Para cada punto existe una superficie adiabática y para cada superficie adiabática existe un conjunto convexo de puntos. Todo punto del subespacio analizado pertenece a una, y solamente una, superficie adiabática.

El teorema de Carathéodory afirma que, si en el entorno arbitrariamente pequeño de un punto, existen puntos inaccesibles a este a lo largo de las curvas soluciones de la ecuación Pfaffiana, entonces la expresión Pfaffiana admite un factor integrante. La prueba se esboza a continuación [13].

Prueba. Supongamos que las soluciones a la ecuación Pfaffiana, (64), son funciones razonablemente bien comportadas, continuas y suaves. Entonces todos los puntos que son accesibles a un punto dado, P_0 , a lo largo de curvas que sean soluciones de la ecuación Pfaffiana y que están en su vecindad inmediata, deben formar, junto con P_0 , un dominio continuo de puntos; por lo tanto tenemos tres posibilidades: todos los puntos accesibles en la vecindad inmediata de P_0 o bien forman un *volumen* que contiene a P_0 , o un elemento *superficial* que contiene a P_0 , o un elemento *lineal* que pasa por P_0 . La primera posibilidad queda excluida porque todos los puntos en una vecindad suficientemente cercana a P_0 serían entonces accesibles a P_0 ; esto contradice nuestra hipótesis de que en la vecindad de un punto, sin importar cuán cerca, siempre existen puntos inaccesibles a este. La última posibilidad también se excluye porque $dQ = Xdx + Ydy + Zdz = 0$, ya define un elemento superficial infinitesimal que contiene solamente puntos accesibles a P_0 , de hecho, si consideramos dx, dy, dz , como diferencias finitas $(x - x_0, y - y_0, z - z_0)$, dQ nos representa la ecuación “normal” de un plano Euclidiano, con vector normal $\vec{N} = (X, Y, Z)$. Por lo tanto, los puntos accesibles a P_0 y que se encuentran en su vecindad deben formar un elemento superficial, dF_0 . Aplicando el mismo razonamiento a los puntos en la frontera de este elemento superficial, vamos construyendo una superficie continua en cierta región del espacio. Para un punto que no está contenido en la superficie F_0 , podemos construir otra superficie F_1 que sí lo contenga y que una otro conjunto de puntos que puedan conectarse mediante las curvas definidas por la ecuación Pfaffiana (46), i.e. curvas adiabáticas. De esta manera podemos cubrir completamente una región del espacio mediante superficies adiabáticas que no se intersecan y satisfacen la ecuación Pfaffiana (46), de tal forma que solamente los puntos contenidos en cada superficie son accesibles entre ellos mismos y no desde algún punto en otra superficie.

Estas superficies forman entonces una *familia uni-paramétrica de superficies*, $\sigma(x, y, z) = \text{constante}$, tal que $d\sigma = 0$ implica $dQ = 0$. Por ende, debemos tener

$$dQ = \tau(x, y, z)d\sigma(x, y, z), \quad (78)$$

donde, por la igualdad de los polinomios, (64) y (65),

$$\tau = \frac{X}{\frac{\partial \sigma}{\partial x}} = \frac{Y}{\frac{\partial \sigma}{\partial y}} = \frac{Z}{\frac{\partial \sigma}{\partial z}}. \quad (79)$$

Todo este desarrollo nos ha permitido probar el teorema de Carathéodory:

Teorema 2. Si una expresión Pfaffiana

$$dQ = Xdx + Ydy + Zdz \quad (80)$$

tiene la propiedad de que en cualquier entorno arbitrariamente pequeño de un punto P , existen puntos inaccesibles, esto es, puntos que no pueden conectarse a P mediante curvas que satisfagan la ecuación $dQ = 0$, entonces la expresión Pfaffiana debe admitir un denominador integrante.

La familia de superficies, $\sigma(x, y, z) = \text{constante}$, puede escribirse también como alguna función $S(\sigma)$, arbitraria en σ , por ejemplo $S[\sigma(x, y, z)] = \text{constante}$, así la diferencial total de S es combinada con la definición (78)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dS}{d\sigma} d\sigma = \frac{dS}{d\sigma} \frac{dQ}{\tau}; \\ dS &= \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy + \frac{\partial S}{\partial z} dz, \\ dQ &= T(x, y, z)dS, \end{aligned} \quad (81)$$

así igualando los polinomios, término a término, a partir de la definición (80)

$$T = \tau \frac{d\sigma}{dS} = \frac{X}{\frac{\partial S}{\partial x}} = \frac{Y}{\frac{\partial S}{\partial y}} = \frac{Z}{\frac{\partial S}{\partial z}}. \quad (82)$$

El teorema de Carathéodory expresa la equivalencia matemática entre la accesibilidad a lo largo de curvas $dQ = 0$ con la existencia de denominadores integrantes $\tau(x, y, z)$ para Q , ahora mostraremos cómo además contiene la esencia de la segunda ley de la termodinámica.

4.1. La segunda ley de la termodinámica

Los principios a partir de los cuales Kelvin y Clausius derivaron la segunda ley de la termodinámica se formulan de tal forma que sea posible cubrir el mayor rango de procesos imposibles de ejecutar:

- Es imposible transformar completamente “calor” en trabajo.
- Es imposible transferir “calor” desde un cuerpo frío hacia uno caliente sin convertir simultáneamente cierta cantidad de trabajo en “calor”.

Entonces podemos decir, en el sentido clásico, que la segunda ley de la termodinámica hace una distinción entre el “calor” y otras formas de energía. Para Carathéodory esto, ni siquiera es necesario.

El punto esencial de la teoría de Carathéodory es que formula los hechos experimentales de una manera mucho más general, permitiéndonos, al mismo tiempo, obtener todas las consecuencias matemáticas de la segunda ley sin la necesidad de más consideraciones físicas o cantidades definidas de una forma no trivial, i.e. “calor”. Según esta deducción, para obtener todo el contenido matemático de la segunda ley, es suficiente que existan ciertos procesos que no sean posibles físicamente. Carathéodory establece su principio de la siguiente manera: *existen estados, arbitrariamente cercanos a cualquier estado definido, que no pueden alcanzarse a partir de un estado inicial mediante procesos adiabáticos*; por lo tanto la existencia de algunos procesos imposibles es suficiente para derivar la segunda ley [6].

Una revisión cuidadosa de los experimentos de Joule muestra la existencia de éstos procesos imposibles. Tales experimentos consistieron en llevar un sistema, contenido en un recipiente adiabático, desde un estado de equilibrio hasta otro mediante la aplicación de trabajo externo; de la experiencia elemental podemos asegurar que no es posible recuperar el trabajo aplicado si invertimos el proceso, no importa qué tan cercanos se encuentren los dos estados en cuestión. Entonces podemos decir que existen estados adiabáticamente inaccesibles en la vecindad de cualquier estado, este es el principio de Carathéodory [6].

Estos hechos experimentales nos pueden mostrar la “dirección” del tiempo (aunque esta dimensión no se considera en termodinámica) porque podemos predecir analíticamente cuáles procesos son posibles en un sistema y cuáles no lo son.

A partir del principio de Carathéodory se sigue que existen estados en la vecindad de algún otro en particular, que son inaccesibles mediante procesos cuasi-estáticos adiabáticos. Estos se representan mediante líneas adiabáticas que satisfacen la ecuación Pfaffiana ⁵ (46); entonces, por el teorema de Carathéodory la expresión diferencial para dQ debe admitir un denominador integrante:

$$dQ = \tau d\sigma. \quad (83)$$

Para una sustancia simple caracterizada por dos parámetros V, t , el principio de Carathéodory no implica nada nuevo porque una expresión Pfaffiana en dos

⁵El principio de Carathéodory en su forma más amplia también aplica para procesos adiabáticos no estáticos

variables, como ya hemos demostrado siguiendo a W. Pauli y gracias a los múltiples teoremas de la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias, siempre admite denominadores integrantes.

Sin embargo, al considerar sistemas compuestos por dos cuerpos contenidos en un recipiente adiabático y en contacto térmico, el principio de Carathéodory asevera algo nuevo en cuanto a que ahora podemos afirmar que $dQ = dQ_1 + dQ_2$ siempre puede escribirse en la forma

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = \tau(V_1, V_2, t)d\sigma(V_1, V_2, t). \quad (84)$$

Así tenemos para cada uno de los dos cuerpos

$$\begin{aligned} dQ_1 &= \tau_1(V_1, t_1)d\sigma_1(V_1, t_1), \\ dQ_2 &= \tau_2(V_2, t_2)d\sigma_2(V_2, t_2). \end{aligned} \quad (85)$$

Si los dos cuerpos se encuentran en contacto térmico tendremos

$$t_1 = t_2 = t. \quad (86)$$

Por lo tanto,

$$\tau d\sigma = \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2. \quad (87)$$

Si ahora escogemos σ_1, σ_2, t , como las nuevas variables independientes en lugar de V_1, V_2, t , podemos tomar a τ, σ como funciones de σ_1, σ_2, t ; entonces (87) muestra que σ depende solamente de σ_1, σ_2 , y no de t . A partir de (87) y de la definición (65) tendremos

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \frac{\tau_1(\sigma_1, t)}{\tau(\sigma_1, \sigma_2, t)}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} = \frac{\tau_2(\sigma_2, t)}{\tau(\sigma_1, \sigma_2, t)}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0. \quad (88)$$

De la ecuación anterior se sigue que σ es independiente de t ; por lo tanto, σ depende solamente de σ_1 y σ_2 , es decir

$$\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2). \quad (89)$$

De las primeras dos ecuaciones en (88) se sigue que $\frac{\tau_1}{\tau}$ y $\frac{\tau_2}{\tau}$ son también funciones independientes de t . Lo cual nos lleva a,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\tau_1}{\tau} \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\tau_2}{\tau} \right) = 0, \quad (90)$$

de donde podemos inferir derivando y comparando con (88) que

$$\frac{1}{\tau_1} \frac{\partial \tau_1}{\partial t} = \frac{1}{\tau_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial t}. \quad (91)$$

Ahora τ_1 es una variable del primer fluido únicamente, por lo tanto solo depende de σ_1 y t ; lo mismo aplica para τ_2

$$\tau_1 = \tau_1(\sigma_1, t); \quad \tau_2 = \tau_2(\sigma_2, t). \quad (92)$$

La primera igualdad (91) puede cumplirse solamente si ambas cantidades dependen solo de t . Por lo tanto

$$\frac{\partial \log \tau_1}{\partial t} = \frac{\partial \log \tau_2}{\partial t} = \frac{\partial \log \tau}{\partial t} = g(t), \quad (93)$$

donde $g(t)$ debe ser una función universal, porque es numéricamente igual para diferentes fluidos o sistemas arbitrarios y también para el sistema combinado. Es así que hemos sido conducidos a una función universal de la temperatura empírica t . Esta simple consideración nos conduce mediante matemáticas ordinarias a la existencia de una función universal de temperatura. El resto solo es cuestión de normalización [6].

Integrando (93) tenemos,

$$\log \tau = \int g(t) dt + \log \Sigma(\sigma_1, \sigma_2), \quad (94)$$

$$\log \tau_i = \int g(t) dt + \log \Sigma_i(\sigma_i), \quad (i = 1, 2), \quad (95)$$

donde las constantes de integración Σ y Σ_i son independientes de t y son funciones solamente de otras variables físicas que caracterizan al sistema. Podemos escribir (94) y (95) como

$$\tau = \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) \cdot \exp^{\int g(t) dt}, \quad \tau_i = \Sigma_i(\sigma_i) \cdot \exp^{\int g(t) dt}. \quad (96)$$

Así que para cualquier sistema termodinámico el denominador integrante consiste de dos factores, un factor que depende de la temperatura y que es el mismo para todas las sustancias, y otro factor que depende de las variables restantes que caracterizan al sistema. Por lo tanto introducimos la *temperatura absoluta*, T , definida por

$$T = C \exp^{\int g(t) dt}, \quad (97)$$

donde C es una constante arbitraria determinada de tal manera que dos puntos fijos de referencia, por ejemplo los puntos de fusión y evaporación del agua, tengan una diferencia de 100 en la escala absoluta. Debe notarse que T no contiene alguna constante aditiva, esto implica que el cero de la escala absoluta se determina físicamente. A partir de (83), (96), (97) tenemos

$$dQ = \tau d\sigma = T \frac{\Sigma}{C} d\sigma, \quad dQ_i = \tau_i d\sigma_i = T \frac{\Sigma_i}{C} d\sigma_i. \quad (98)$$

Si estamos tratando con un cuerpo sencillo y homogéneo, tal que su estado se defina por las variables t y σ_1 , entonces Σ_1 depende solamente de σ_1 , de esta manera podemos introducir la función S_1 , definida como

$$S_1 = \frac{1}{C} \int \Sigma_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \text{constante}. \quad (99)$$

La función S_1 depende solo de σ_1 y se determina aparte de la constante aditiva arbitraria. Más aun, S_1 es constante a lo largo de una adiabática. A la función S_1 definida de esta manera se le llama *entropía*. Ahora podemos escribir

$$dQ_1 = TdS_1. \quad (100)$$

Si ahora consideramos un sistema compuesto por dos cuerpos en contacto térmico, tendremos para los dos cuerpos por separado

$$dQ_1 = \tau_1 d\sigma_1 = T \frac{\Sigma_1}{C} d\sigma_1 = TdS_1, \quad (101)$$

$$dQ_2 = \tau_2 d\sigma_2 = T \frac{\Sigma_2}{C} d\sigma_2 = TdS_2, \quad (102)$$

y para el sistema combinado

$$dQ = \tau d\sigma = T \frac{\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)}{C} d\sigma(\sigma_1, \sigma_2), \quad (103)$$

$$= dQ_1 + dQ_2 = T \frac{\Sigma_1(\sigma_1)}{C} d\sigma_1 + T \frac{\Sigma_2(\sigma_2)}{C} d\sigma_2. \quad (104)$$

Por lo tanto,

$$\Sigma(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma = \Sigma_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \Sigma_2(\sigma_2) d\sigma_2. \quad (105)$$

A partir de (105) se sigue que

$$\Sigma(\sigma_1, \sigma_2) \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \Sigma_1(\sigma_1); \quad \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} = \Sigma_2(\sigma_2). \quad (106)$$

Por lo tanto,

$$\frac{\partial \Sigma_1}{\partial \sigma_2} = \frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} + \Sigma \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2} = 0, \quad (107)$$

$$\frac{\partial \Sigma_2}{\partial \sigma_1} = \frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} + \Sigma \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2} = 0. \quad (108)$$

De (107) y (108) inferimos que el determinante funcional

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} - \frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \frac{\partial(\Sigma, \sigma)}{\partial(\sigma_1, \sigma_2)} \quad (109)$$

es cero, y como consecuencia $\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)$ contiene las variables σ_1 y σ_2 solamente en la combinación $\sigma(\sigma_1, \sigma_2)$, dado que n funciones de n variables son independientes cuando su determinante funcional (o Jacobiano) no se anula [29]. Por lo tanto, podemos escribir

$$\Sigma(\sigma_1, \sigma_2) = \Sigma(\sigma). \quad (110)$$

La ecuación (103) puede escribirse como

$$dQ = \tau d\sigma = TdS, \quad (111)$$

donde

$$dS = \frac{\Sigma(\sigma)}{C} d\sigma, \quad (112)$$

de otra forma

$$S = \frac{1}{C} \int \Sigma(\sigma) d\sigma + \text{constante}, \quad (113)$$

donde S es ahora la entropía total del sistema. A partir de (101), (102) y (111) tenemos que

$$dS = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2), \quad (114)$$

es decir que el cambio en la entropía de un sistema compuesto por dos cuerpos en contacto térmico, durante un proceso cuasi-estático, es la suma de los cambios de entropía en los dos cuerpos por separado.

Es posible arreglar nuestra definición de entropía mediante una constante aditiva adecuada de tal forma que

$$S = S_1 + S_2, \quad (115)$$

esto es: la entropía de un sistema es la suma de las entropías de sus diferentes partes.

La ecuación (111) contiene el enunciado matemático de la segunda ley de la termodinámica, la cual resulta como una consecuencia matemática pura del principio de Carathéodory: la diferencial de calor, dQ , para un cambio infinitesimal cuasi-estático, cuando se divide por la temperatura T , es una diferencial perfecta, dS , de la función de entropía.

Las ecuaciones (81) y (111) tienen diferencias esenciales. En (81) T y S (y τ y σ) son funciones de todas las variables físicas; mientras que en (111), τ y T dependen solamente de la temperatura empírica, t , que es la misma para diferentes partes del sistema; además σ y S dependen solo de las variables (σ_1 y σ_2) que no alteran sus valores debido a cambios adiabáticos; finalmente, T es una función universal de t , y S es una función sólo de $\sigma(\sigma_1, \sigma_2)$.

Ahora mostraremos cómo la escala del termómetro de gas, $pV = t$, define una escala de temperatura proporcional a la temperatura absoluta. Usualmente se asume que la relación $pV = t$ define, además de un factor constante, la escala absoluta de temperatura lo cual no es lógicamente consistente porque cualquier función monótona, $t = f(pV)$, puede definirla también. De esta manera es imposible identificar la relación $pV \propto T$ sin apelar a la segunda ley de la termodinámica. Para seguir un razonamiento lógico, es necesario conocer la energía interna, U , como función del estado del gas. La base experimental es el experimento idealizado de Joule-Kelvin, el cual muestra que cuando un gas se expande adiabáticamente sin realizar trabajo externo, el producto pV (esto es, la temperatura del gas, $t = f[pV]$) no cambia. Aquí es necesario apelar a un

proceso irreversible en algún momento, como Carathéodory lo ha puntualizado, para fijar el cero de la escala de temperatura absoluta. Partiendo del experimento de Joule-Kelvin, se sigue que U es independiente de V . Por lo tanto podemos escribir

$$U = U(t); \quad pV = F(t), \quad (116)$$

donde t es la temperatura empírica. Para la diferencial de calor en un cambio cuasi-estático, tenemos

$$\begin{aligned} dQ = dU + pdV &= \frac{dU}{dt} dt + F(t) \frac{dV}{V} \\ &= F(t) \left[\frac{1}{F(t)} \frac{dU}{dt} dt + d \log V \right]. \end{aligned} \quad (117)$$

Definamos una cantidad, χ , mediante la ecuación

$$\log \chi = \int \frac{1}{F(t)} \frac{dU}{dt} dt + \text{constante}. \quad (118)$$

La ecuación (117) puede describirse como

$$dQ = F(t) d \log \chi V. \quad (119)$$

Por lo tanto, podemos escoger $F(t)$ como el denominador integrante

$$\tau = F(t); \quad \sigma = \log \chi V. \quad (120)$$

Ahora la ecuación (119) toma la forma standard

$$dQ = \tau d\sigma. \quad (121)$$

El factor integrante puede escogerse de muchas otras formas. Si

$$\sigma^* = \sigma^*(\sigma); \quad \tau^* = F(t) \frac{d\sigma}{d\sigma^*}, \quad (122)$$

entonces la ecuación (121) puede escribirse como

$$dQ = \tau^* d\sigma^*. \quad (123)$$

Por lo tanto, no existe alguna razón previa para escoger $\tau = F(t) = pV$ como denominador integrante. Hemos mostrado que

$$g(t) = \frac{\partial \log \tau}{\partial t} \quad (124)$$

es una función universal, la cual es la misma sin importar la forma en que hayamos definido el denominador integrante. La función $g(t)$, definida por (124), es *invariante bajo las transformaciones* (122). De nuestra definición de temperatura absoluta (97), tenemos

$$T = C \exp^{\int g(t) dt} = CF(t) = CpV. \quad (125)$$

Así la escala de temperatura absoluta concuerda con la temperatura en la escala del termómetro de gas.

A partir de $dQ = TdS$, encontramos e integramos

$$dS = \frac{1}{C} d \log \chi V, \quad (126)$$

$$S = \frac{1}{C} \log \chi V + \text{constante}. \quad (127)$$

Si escribimos $U = c_v T$ y consideramos c_v como una constante, y además definimos $R = 1/C$, tendremos

$$\log \chi = \int \frac{c_v}{RT} dT = \frac{c_v}{R} \log T + \text{constante}. \quad (128)$$

Por lo tanto, finalmente,

$$S = S_0 + c_v \log T + R \log V, \quad (129)$$

donde S_0 es una constante.

4.2. El principio de aumento de entropía

Hasta ahora hemos considerado únicamente cambios de estado cuasi-estáticos, aunque en algún punto fue necesario considerar procesos no estáticos cuando apelamos al experimento idealizado de Joule-Kelvin. Ahora discutiremos los procesos no estáticos de manera más general.

Consideraremos, como hasta ahora lo hemos hecho, un sistema cerrado adiabáticamente compuesto de dos cuerpos en contacto térmico. El estado de equilibrio de tal sistema puede caracterizarse mediante tres variables independientes, tales como V_1, V_2, t , las mismas variables que hemos utilizado hasta ahora. Ahora escogeremos V_1, V_2 y S como las variables independientes. Sean V_1^0, V_2^0 , y S^0 los valores de las variables físicas en un estado inicial y V_1, V_2 y S en un estado final. Ahora aseveramos que S es siempre mayor que S^0 o siempre menor que S^0 .

Para mostrar esto, consideraremos que el estado final es alcanzado en dos pasos:

1. Alteramos los volúmenes V_1^0 y V_2^0 mediante un proceso cuasi-estático y adiabático tal que los volúmenes al final sean V_1 y V_2 . De esta manera mantenemos la entropía constante e igual a S^0 .
2. Luego alteramos el estado del sistema, manteniendo los volúmenes fijos, pero cambiamos la entropía mediante procesos adiabáticos mas no estáticos, (tales como agitar, frotar, en los cuales $dQ = 0$ pero $dQ \neq TdS$) de tal manera que la entropía cambie de S^0 a S .

Si ahora S fuera mayor que S^0 en algunos procesos y menor que S^0 en otros, entonces debería ser posible alcanzar todo estado vecino cercano, (V_1, V_2, S) , al estado inicial, (V_1^0, V_2^0, S^0) , mediante procesos adiabáticos; esto sería que después de haber alcanzado el estado (V_1, V_2, S) , podríamos alcanzar todos los demás estados (V_1', V_2', S^0) , mediante procesos tipo [1]. Esto contradice el principio de Carathéodory en su forma más general, que postula que en cualquier vecindad, arbitrariamente cercana a un estado, (V_1^0, V_2^0, S) , existen estados adiabáticamente inaccesibles aun cuando se permitan procesos no estáticos. Por consiguiente, mediante procesos [2], y por lo tanto también mediante procesos [1] y [2], la entropía S^0 del sistema puede o bien sólo aumentar o sólo disminuir. Puesto que esto se cumple para todo estado inicial, podemos ver que, debido a la continuidad de la imposibilidad de incremento o disminución, la entropía del sistema que hemos considerado tiene que cumplir con sólo una de las condiciones, nunca disminuir o nunca aumentar. Lo mismo tiene que cumplirse para dos sistemas independientes por la naturaleza aditiva de la entropía. Así hemos probado que:

Teorema 3. Para todos los cambios posibles, cuasi-estáticos o no, que un sistema adiabáticamente cerrado puede experimentar, la entropía, S , nunca debe, ya sea incrementar o disminuir.

Que la entropía disminuya o aumente depende del signo de la constante C introducida en nuestra definición de entropía (113), que deberá escogerse de tal modo que la temperatura absoluta sea positiva. Entonces para determinar el signo del cambio de entropía es suficiente un sencillo experimento. Mediante la expansión de un gas ideal, G , en el vacío, la entropía S_G del gas aumenta, como puede verse a partir de la ecuación (129); V aumenta y T permanece constante. Ahora consideramos un sistema compuesto de un gas, G , y otro cuerpo, K . Si consideramos tales cambios de estado en los que la entropía S_K del cuerpo permanece constante y S_G cambia, entonces $S = S_G + S_K$ tiene que aumentar, dado que, como hemos visto, S_G siempre aumenta; por consiguiente, S nunca puede disminuir. Por lo tanto, si consideramos procesos en los cuales la entropía del gas permanece constante, es claro que, como S sólo puede aumentar, S_K sólo puede aumentar; esto se cumple también cuando K y G se encuentran separados adiabáticamente. De esta manera hemos probado el siguiente resultado:

Teorema 4. Para un sistema adiabáticamente cerrado la entropía nunca puede disminuir:

$$S > S^0, \quad (\text{proceso no estático}), \quad (130)$$

$$S = S^0, \quad (\text{proceso estático}). \quad (131)$$

Este razonamiento nos permite concluir que si en algún cambio de estado de un sistema adiabáticamente cerrado la entropía cambia, entonces no se puede aplicar algún cambio adiabático que cambie al sistema del estado final al

estado inicial de donde se había partido. En este sentido, todo cambio de estado en el cual la entropía cambie, debe ser irreversible; esto es, *para un sistema adiabáticamente cerrado la entropía debe tender al máximo*.

Para formular lo anterior en forma integral tenemos

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (132)$$

donde la integral se toma sobre un ciclo cerrado de cambios, y asumiendo que durante el ciclo el sistema puede caracterizarse a cada instante mediante un valor único para T . Para probar esto consideremos un ciclo de cambios en el cual la sustancia de trabajo se lleva a través de los estados A y B , y en el cual, además, la parte del ciclo desde A hasta B se realiza adiabáticamente (pero no necesariamente estáticamente) mientras que la parte del ciclo desde B hasta A se lleva a cabo reversiblemente. Para este ciclo de cambios

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T}. \quad (133)$$

Dado que la parte del ciclo desde A hasta B se ha realizado adiabáticamente, tenemos

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_B^A \frac{dQ}{T} = S_A - S_B, \quad (134)$$

que de acuerdo con el teorema 4, debe ser cero o negativo. Así hemos probado (132) para el ciclo especial de cambios considerado. Los mismos argumentos pueden extenderse para probar (132) de manera más general.

A partir de todos los argumentos y pruebas anteriores podemos ver que el contenido matemático completo de la segunda ley puede deducirse del principio de Carathéodory. Pero aun falta mostrar cómo el principio de Carathéodory puede conducirnos a la formulación de Kelvin de la segunda ley. Para esto es necesario dotar al principio de Carathéodory de algunos axiomas suplementarios antes de que podamos derivar la formulación debida a Kelvin o Clausius de la segunda ley. Los argumentos necesarios para establecer esto, van más allá del alcance de este trabajo pero pueden consultarse las referencias pertinentes [20].

4.3. La energía libre y el potencial termodinámico

Hemos mostrado en la sección 4.2 que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (135)$$

donde la integral se toma sobre un ciclo cerrado de cambios. Ahora supongamos que el ciclo cerrado de cambios lleva a la sustancia de trabajo a través de los

estados A y B , y que, además, la parte del ciclo de B hasta A se realiza a lo largo de una trayectoria reversible. Entonces

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T}, \quad (136)$$

o, ya que la trayectoria desde B hasta A es reversible, tenemos, de acuerdo a (135) y (136),

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (137)$$

La ecuación (137) es equivalente a (135).

Ahora consideremos un cambio isotérmico. Entonces (137) puede escribirse como

$$\int_A^B dQ \leq T(S_B - S_A), \quad (138)$$

donde T denota la temperatura constante. Por la primera ley de la termodinámica ahora tenemos

$$U_B - U_A + W_{AB} \leq T(S_B - S_A), \quad (139)$$

donde W_{AB} es el trabajo realizado por el sistema. La ecuación (139) puede escribirse alternativamente en la forma

$$F_B - F_A + W_{AB} \leq 0, \quad (140)$$

donde

$$F = U - TS. \quad (141)$$

La función F , así introducida es la llamada “energía libre” del sistema. De (140) se desprende que para un cambio isotérmico en el cual no se realiza trabajo la energía libre no puede aumentar.

Otra función importante es el *potencial termodinámico*, que se define como

$$G = F + pV = U + pV - TS. \quad (142)$$

Es claro que si la temperatura y las fuerzas externas se mantienen constantes, G no puede aumentar.

4.4. Algunas fórmulas termodinámicas

Hasta ahora nos hemos ocupado de principios generales. Ahora derivaremos algunas fórmulas termodinámicas que son importantes en la práctica.

Consideremos un medio isotrópico homogéneo, i.e. todas las posiciones y direcciones son físicamente equivalentes y las propiedades del medio son independientes de la posición [6]. Entonces para un cambio cuasi-estático (en la ecuación (44) ahora utilizaremos la temperatura absoluta, T , en lugar de la temperatura empírica, t)

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (143)$$

Como dQ/T es una diferencial perfecta, deberíamos tener

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right), \quad (144)$$

o, haciendo las diferenciales,

$$-\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}, \quad (145)$$

y a partir de aquí

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (146)$$

Ahora consideremos la energía libre. Por definición (141)

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (147)$$

o, dado que

$$dQ = TdS = dU + pdV, \quad (148)$$

tenemos

$$dF = -SdT - pdV. \quad (149)$$

De cualquier manera, dF es una diferencial perfecta. Por lo tanto, debemos tener

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p. \quad (150)$$

Finalmente, consideremos el potencial termodinámico, G . Tenemos

$$dG = dF + pdV + Vdp, \quad (151)$$

o, utilizando (149),

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (152)$$

Por lo tanto, deberíamos tener

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (153)$$

5. Aplicaciones

Las plantas de potencia térmica solar generan electricidad al convertir la radiación solar disponible. Primero absorben la radiación solar y luego generan la electricidad; este es el uso más eficiente de la energía solar. El otro método consiste en los sistemas fotovoltaicos que convierten la energía solar directamente en electricidad, el costo de estos sistemas es bastante alto en términos económicos y de recursos, además su eficiencia es aún muy limitada.

Los sistemas de recolección solar de alta temperatura se utilizan para producir electricidad indirectamente mediante el uso de procesos o ciclos termodinámicos. De hecho, todas las plantas de potencia actuales, basadas en combustibles fósiles y nucleares, trabajan bajo los mismos principios. De esta manera, la tecnología de los sistemas de recolección solar aprovecha el conocimiento ya disponible relacionado con las plantas de potencia convencionales. En el peor escenario de operación de un sistema solar, puede utilizar combustibles fósiles como sistema de emergencia.

El potencial de generación de electricidad térmica solar que es técnicamente alcanzable es mucho mayor que el consumo mundial de electricidad. A diferencia de las celdas solares fotovoltaicas que son ideales para sistemas descentralizados de baja potencia, las plantas de potencia térmica solar pueden generar electricidad a gran escala ($50 - 250 MW$). Mediante la integración de “almacenamiento térmico” la potencia de este tipo de plantas puede entregarse al momento de su demanda, incluso durante la noche. Por lo tanto las plantas de potencia térmica solar tienen el potencial de reemplazar a las plantas de potencia basadas en combustibles fósiles.

Entre el $30 - 50\%$ de la energía térmica necesaria en procesos industriales es menor a los $250^{\circ}C$ y en general el agua requerida para usos residencial no excede los $90^{\circ}C$, por lo tanto la entrega de energía térmica directamente, sin involucrar procesos de conversión de energía, es otro aspecto importante para el escenario económico del desarrollo de los sistemas de energía solar térmico y sus posibilidades de mercado tanto industrial como residencial.

Existen varias tecnologías dentro de la clasificación de las plantas de potencia térmica solar, entre ellas, los sistemas de concentración, los canales de espejos parabólicos, reflectores de Fresnel, plantas generadores de torre central, platos solares y plantas no-concentradoras; nosotros exploraremos el caso de plantas de potencia de canales espejos parabólicos.

En términos de las necesidades prácticas concernientes a comunidades humanas, tanto urbanas como rurales, la energía potencial del sol es ilimitada, anualmente se recibe mucho más energía solar que los requerimientos energéticos mundiales. Además de ser la energía “renovable” con mayor potencial,

su disponibilidad es “in situ”, anulando así los altos costos de logística y transporte de materiales.

La ubicación ideal de las plantas de potencia térmica solar es el “cinturón solar terrestre” que es la zona donde el sol brilla más frecuentemente y su radiación es más intensa. Esta zona se encuentra entre los paralelos 40, norte y sur, aproximadamente. Dicho sea de paso, el territorio mexicano se encuentra precisamente dentro de esta zona.

De acuerdo con el consejo mundial de energía [16], las emisiones de gases de efecto invernadero son la causa principal de cambio climático, de los cuales el CO_2 es el que genera mayor impacto. Actualmente, a causa de la generación de electricidad se produce el 41 % de las emisiones de CO_2 a nivel global, aún cuando 2000 millones de personas, aproximadamente 30 % de la población mundial, viven sin electricidad⁶. Para hacer aún más paradójico el escenario, según proyecciones del consejo mundial de energía, la demanda de electricidad global se incrementará entre 70 – 100 % para el año 2050. De hecho, se estima que la demanda mundial de combustibles fósiles excederá su producción dentro del período comprendido entre las próximas dos décadas.

En el escenario internacional pueden encontrarse algunas líneas de acción enfocadas a abordar el tema del futuro energético sostenible. Por ejemplo la Unión Europea anunció en 2007 sus planes y políticas para obtener el 20 % de sus necesidades energéticas mediante fuentes de energía renovable a más tardar en el año 2020. Si este escenario se cumple, para el año 2100 el 70 % del consumo mundial de energía será producida mediante las tecnologías de energía solar, térmica y fotovoltaica.

Para contextualizar la teoría termodinámica que hemos desarrollado mostraremos algunos datos energéticos contemporáneos, en términos de disponibilidad y demanda. Consideramos que la tecnología solar térmica es una alternativa viable y sensata con amplias posibilidades de aplicación y rentabilidad económica además, dados los siguientes hechos [16]

- A nivel global, la generación solar es la fuente energética con mayor crecimiento en los últimos años, en promedio ha presentado un crecimiento del 35 %.
- 80 % de la energía utilizada mundialmente está basada en combustibles fósiles.
- Dentro de las próximas dos décadas la demanda mundial de combustibles fósiles excederá su producción anual.

⁶De acuerdo con una declaración del secretario general de la organización de las naciones unidas, Kofi Annan, 2007

- Según proyecciones del consejo mundial de energía para el año 2100 la energía mundial a partir de fuentes como gas, carbón y centrales nucleares aportará menos del 15 % del total del consumo mundial, mientras que la energía solar térmica y fotovoltaica suplirán cerca del 70 %.
- Bastaría con una centésima parte del área desértica terrestre para suplir la creciente demanda energética mundial, utilizando únicamente la potencia solar disponible.
- El costo del transporte de la “electricidad solar” es eficiente a grandes distancias si se utilizan las redes eléctricas apropiadas, i.e. corriente directa de alto voltaje, de esta manera las pérdidas en la potencia serían del 10 %.
- A largo plazo, las plantas de potencia térmica solar tienen la capacidad de reemplazar completamente a las plantas de potencia convencional. Pueden integrarse a la infraestructura energética existente y, con uno de los procesos que mostraremos, generar electricidad al momento de su demanda.
- La electricidad entregada por las plantas de potencia térmica solar es ideal para la demanda de electricidad en países con un buen nivel de asoleamiento. Por ejemplo, dado el uso de sistemas de aire acondicionado, el consumo de electricidad y la radiación solar tienen su punto de mayor intensidad simultáneamente durante el día.
- El “almacenamiento térmico” permite a las plantas de potencia térmica solar generar electricidad incluso cuando el sol se ha ocultado. Por lo tanto, representan una contribución decisiva a la estabilidad de la red eléctrica.

5.1. Sistemas de concentración solar

En las plantas de potencia basadas en sistemas de canales reflectores parabólicos con almacenamiento térmico, la radiación solar que incide en la superficie de estos espejos es enfocada mediante una configuración parabólica hacia un tubo concentrador que se localiza a todo lo largo del eje focal de los espejos parabólicos colectores, que pueden tener varios cientos de metros de largo si es necesario y conveniente. La absorción de esta radiación mediante un fluido de trabajo, usualmente aceite, permite su posterior transferencia y conversión energética en una planta generadora de vapor que será utilizada para mover un sistema de turbinas que finalmente generan la potencia demandada por la comunidad o sistema en cuestión, figura 4. Además el sistema complementario de almacenamiento térmico dota al sistema completo de autonomía energética durante los periodos en que se carece de radiación solar.

Un par de aspectos tecnológicos recientes que han revolucionado este tipo de plantas de potencia son los tubos concentradores al vacío y la integración de almacenamiento térmico. Estos avances tecnológicos permiten el aumento de la eficiencia total del proceso de conversión de energía, en particular reduciendo

las pérdidas de energía por conducción y convección dentro de los tubos concentradores, y la generación de electricidad aún después de que el sol se ha ocultado, dotando de estabilidad a la red eléctrica en general.

El diseño de campos de recolección para las plantas de potencia solar se componen de varias líneas de canales de espejos parabólicos con dimensiones de hasta $6m$ de altura y varios cientos metros de largo de ser necesario. A pesar de su gran tamaño estos dispositivos ópticos se alinean con precisión milimétrica. Las líneas de espejo corren en dirección norte-sur y se rastrea al sol de este a oeste durante el día para maximizar la recolección de la radiación disponible.

Los componentes de los colectores consisten de módulos de espejos cóncavos fabricados con placas de vidrio blanco cubierto de plata con un área específica cada uno, que depende de la dimensión total del sistema. Dada la precisión del terminado de los módulos de espejo, cerca del 98 % de la radiación que éstos reciben se refleja hacia el tubo de absorción localizado en el eje focal de los colectores parabólicos. La tubería de absorción contienen un fluido de trabajo que aumenta su temperatura hasta los $400^{\circ}C$ gracias a la luz solar concentrada, además dado que los tubos concentradores se fabrican al vacío, se evitan las pérdidas considerablemente y aumentan su eficiencia hasta un 95 %.

La tubería de absorción o sistema receptor, consiste de dos tubos concéntricos; un tubo metálico que contiene al fluido de trabajo rodeado de otro tubo de vidrio de un diámetro mayor. Entre los dos tubos se produce un “vacío” que aísla el tubo metálico, evitando así las pérdidas por conducción y convección, es decir que el sistema permite la radiación solar y evita los demás procesos posibles.

Descripción técnica del proceso. Los componentes de una planta de potencia con almacenamiento térmico son:

- Campo solar con un circuito de transferencia de energía.
- Sistema de almacenamiento.
- Planta de potencia: turbina, generador y sistema de refrigeración.

Por las mañanas los colectores comienzan a seguir al sol. Los espejos parabólicos concentran la radiación solar a los tubos de absorción dentro de los cuales circula un fluido, aceite sintético resistente, que transmite la energía térmica recolectada hacia “intercambiadores de calor” en donde se genera vapor que a su vez activa una turbina conectada a un generador que produce electricidad.

Durante el día, si la radiación del sol es suficientemente intensa, el campo solar suple la energía suficiente para generar electricidad requerida y, simultáneamente, alimenta el sistema de almacenamiento térmico.

El sistema de almacenamiento contiene sal líquida, y consiste de dos tanques a diferentes temperaturas, $280^{\circ}C$ y $380^{\circ}C$. Cuando el sistema de almacenamiento está siendo alimentado, sal a menor temperatura se bombea al tanque de mayor temperatura mediante un “intercambiador de calor” desde el aceite sintético a la sal.

Durante la tarde o cuando el cielo se nubla un poco, el campo solar y el sistema de almacenamiento suplen la energía requerida para mantener la turbina en funcionamiento. Para esto la sal contenida en el recipiente de mayor temperatura se bombea ahora al contenedor de menor temperatura, regresando de esta manera su energía térmica al aceite sintético del circuito.

La operación durante la noche se realiza mediante la energía suplida por el sistema de almacenamiento térmico únicamente, si este ha sido dimensionado correctamente. Existen actualmente diseños con una autonomía de hasta 24h. Los sistemas de operación híbrida, combustión de gas o biomasa, ofrecen otra solución al problema de la falta de radiación solar continua.

La eficiencia máxima de cualquier sistema termodinámico está dada por el principio de Carnot, que nos indica que la eficiencia η de un ciclo termodinámico reversible operando entre dos fuentes queda determinada por las temperaturas de las fuentes θ_1 , θ_2 y es independiente del fluido de trabajo que se utilice.

$$\eta(\theta_1, \theta_2) = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas absolutas de las fuentes. En nuestro caso las temperaturas de operación son las del aceite sintético del circuito y la del sistema de refrigeración en el “intercambiador de calor” aceite-vapor. Y en el sistema de almacenamiento térmico, las temperaturas de los recipientes de la sal líquida.

En la animación 5 se muestra el funcionamiento de cada uno de los procesos y componentes que involucra la recolección de radiación solar y su posterior proceso de conversión a electricidad para consumo general. También se muestra el funcionamiento y sincronización del sistema de almacenamiento térmico que dota al sistema completo de la robustez necesaria para entregar a cierta comunidad una red eléctrica confiable.

A. Apéndice

On sait, d'ailleurs, que tout système d'équations aux dérivées partielles peut se ramener à un système d'équations aux différentielles totales, en regardant au besoin certaines de dérivées partielles des fonctions inconnues comme de nouvelles variables dépendantes. Élie Cartan.

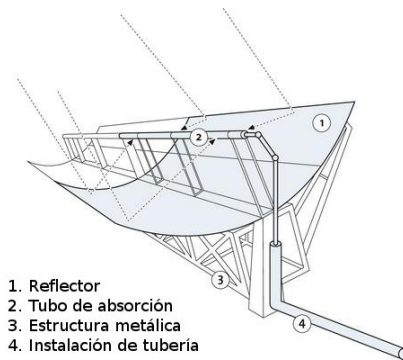


Figura 4: Sistema parabólico de recolección solar.

Figura 5: Ciclo completo de un sistema de generación de potencia solar con almacenamiento térmico. De click en la serie de números para mostrar las diferentes etapas del proceso y ubique el puntero sobre cada componente para ver su etiqueta.

A.1. Elementos operacionales.

Introduciremos algunos elementos necesarios para proceder en el análisis, consideraremos una partícula que se mueve a lo largo de una trayectoria curva C , a través del espacio. Un vector de posición para cada punto en el espacio $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$, y un elemento de arco $d\vec{r}$ entre los puntos P y Q como se muestra en la figura A.1. Sea el operador vectorial diferencial $\vec{\nabla}$,

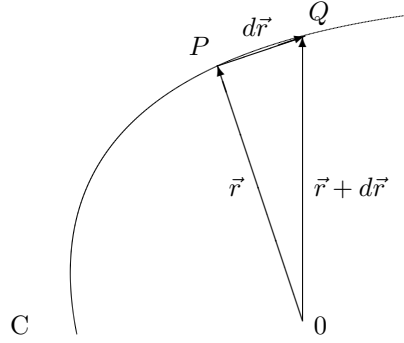


Figura 6: Pequeña sección de la curva C representada por el elemento de arco $d\vec{r}$.

$$\vec{\nabla} = \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (154)$$

en simbolismo formal, que tiene la ventaja de que nos permite generalizar a n dimensiones

$$\vec{\nabla} = \sum_{i=1}^n D_1 \cdot \hat{e}_i, \quad (155)$$

donde D_1 es un operador diferencial de primera derivada y \hat{e}_i es un vector unitario en la dirección de alguno de los ejes coordenados.

Definimos \mathbf{R}^3 , como el conjunto de tuplas ordenadas (x, y, z) con x, y, z números reales. Llamamos a \vec{v} *vector* de \mathbf{R}^3 , a una tupla ordenada (x, y, z) . El *espacio tangente* a \mathbf{R}^3 , es el conjunto de tuplas (p, v) , tales que tanto p como v pertenecen a \mathbf{R}^3 y se denota como \mathbf{R}_p^3 . Si definimos un par de operaciones con los elementos del espacio tangente

$$(p, \vec{v}) + (p, \vec{w}) = (p, \vec{v} + \vec{w}),$$

$$\vec{a} \cdot (p, \vec{v}) = (p, av),$$

entonces el espacio tangente, \mathbf{R}_p^3 , es un espacio vectorial.

De esta manera, \vec{A} es un *campo vectorial* en \mathbf{R}^3 , definido como una función que asocia a cada punto o tupla p , de \mathbf{R}^3 , un vector que pertenece al espacio tangente.

Sea $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$ un campo vectorial definido en \mathbf{R}^3 , ahora utilizamos el operador $\vec{\nabla}$ y enunciamos la definición de Sommerfeld [42] del *rotacional* de un campo vectorial \vec{A} como

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \hat{i} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) + \hat{j} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) + \hat{k} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right). \quad (156)$$

También podemos definir al rotacional en términos integrales. Sea una línea orientada a , escogida arbitrariamente, que pasa por un punto P ; ahora en el plano que contiene a P y es normal a a dibujemos una curva cerrada C alrededor de P , denotemos el área encerrada por $\Delta\sigma$. Sea \vec{A}_r la componente de \vec{A} en la dirección del elemento de arco $d\vec{r}$ tomado en el sentido de la regla de la mano derecha respecto al eje a , expresaremos $\vec{A}_r \cdot d\vec{r}$, por simplicidad como $A_r dr$. Ahora consideremos la integral de línea $\oint A_r dr$, la *circulación* según Lord Kelvin. El límite del cociente de la circulación al área $\Delta\sigma$ es

$$\hat{a} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = [\vec{\nabla} \times \vec{A}]_a = \lim_{\Delta\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\sigma} \oint A_r dr \quad (157)$$

La definición integral le da significado geométrico al operador rotacional definido formalmente con medios analíticos. La ventaja de las definiciones geométricas es que mantienen su validez en sistemas de coordenadas generales y esto permite una transición simple entre cualquier sistema de coordenadas curvilíneas [42].

Generalización de rotacional. Para ilustrar otra definición del rotacional, que más adelante nos permitirá generalizar al teorema de Stokes para n dimensiones, sea \mathbf{R} el campo de números reales a, b, c, \dots y sea \mathbf{L} un subespacio vectorial definido en \mathbf{R}^n con elementos α, β, \dots , con estos elementos podemos construir para cada $p = 0, 1, 2, \dots, n$ un nuevo subespacio vectorial

$$\bigwedge^p \mathbf{L}$$

sobre \mathbf{R} , llamado el espacio de p - *vectores* en \mathbf{L} . Definimos

$$\bigwedge^0 \mathbf{L} = \mathbf{L}, \quad \bigwedge^1 \mathbf{L} = \mathbf{L}.$$

Ahora $\bigwedge^2 \mathbf{L}$ consiste de todas las sumas

$$\sum a_i (\alpha_i \wedge \beta_i)$$

sujetas a las condiciones

$$\begin{aligned}(a_1\alpha_1 + a_2\alpha_2) \wedge \beta - a_1(\alpha_1 \wedge \beta) - a_2(\alpha_2 \wedge \beta) &= 0, \\ \alpha \wedge (b_1\beta_1 + b_2\beta_2) - b_1(\alpha \wedge \beta_1) - b_2(\alpha \wedge \beta_2) &= 0, \\ \alpha \wedge \alpha &= 0, \\ \alpha \wedge \beta + \beta \wedge \alpha &= 0.\end{aligned}$$

Aquí α, β, \dots son vectores en \mathbf{L} y a, b, \dots son números reales; $\alpha \wedge \beta$ es el *producto exterior* de los vectores α y β .

Los subespacios $\bigwedge^p \mathbf{L}$ poseen una operación llamada *multiplicación exterior*, \wedge . Multiplicamos un p -vector μ por un q -vector ν para obtener un $(p+q)$ -vector $(\mu \wedge \nu)$

$$\wedge : \left(\bigwedge^p \mathbf{L} \right) \times \left(\bigwedge^q \mathbf{L} \right) \rightarrow \bigwedge^{p+q} \mathbf{L}.$$

Por lo tanto tenemos para todos los p - y q -vectores:

$$(\alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_p) \wedge (\beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_q) = \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_p \wedge \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_q.$$

Las propiedades básicas del producto exterior son

$$\begin{aligned}\lambda \wedge \mu &\text{ es distributivo,} \\ \lambda \wedge (\mu \wedge \nu) &= (\lambda \wedge \mu) \wedge \nu, \quad \text{ley asociativa,} \\ \lambda \wedge \mu &= (-1)^{pq} \mu \wedge \lambda.\end{aligned}$$

La tercera propiedad establece que dos vectores cualquiera de grado impar son anticonmutativos, de otra manera los vectores son conmutativos.

Como ejemplo tomemos para \mathbf{L} el espacio lineal basado en las diferenciales dx, dy, dz, \dots y omitimos el signo \wedge entre los dx 's. Así $dx dy$ denota $dx \wedge dy$. Entonces el producto

$$(Adx+Bdy+Cdz) \wedge (Edx+Fdy+Gdz) = (BG-CF)dydz + (CE-AG)dzdx + (AF-BE)dxdy,$$

que es precisamente el producto cruz de dos vectores ordinarios [21].

Podemos establecer una operación d que manda a cada forma diferencial, p -forma, ω , a una $(p+1)$ -forma, $d\omega$. Para \mathbf{L}^3 tenemos, para una 0-forma $f = f(x, y, z)$,

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (158)$$

para una 1-forma, $\omega = Pdx + Qdy + Rdz$,

$$d\omega = \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) dydz + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) dzdx + \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dxdy, \quad (159)$$

de esta manera el operador d expresa al operador gradiente $\vec{\nabla} f$, al operador rotacional $\vec{\nabla} \times \vec{F}$, y al operador divergencia $\vec{\nabla} \cdot \vec{F}$. Así identificamos a una 2-forma, $d\omega$, con un campo vectorial polar en \mathbf{R}^3 .

A.2. Equivalencia del principio de Kelvin y Carathéodory

Aquí derivaremos el principio de Carathéodory a partir del principio de Kelvin.

Es suficiente mostrar que se viola el principio de Kelvin cuando se viola el principio de Carathéodory. Asumamos que un sistema térmicamente uniforme ha cambiado isotérmicamente desde un estado (1) hasta un estado (2) absorbiendo una cantidad positiva de calor Q . Dejemos que la energía interna de los dos estados sea U_1 y U_2 y sea A la cantidad de trabajo recibida, la primera ley de la termodinámica establece que

$$Q = U_2 - U_1 - A. \quad (160)$$

Después hagamos que el sistema cambie desde el estado (2) de regreso al estado (1) adiabáticamente. Esto es posible si el principio de Carathéodory no es verdadero. Si el trabajo recibido durante el proceso adiabático es A' , la primera ley establece que

$$0 = U_1 - U_2 - A'. \quad (161)$$

De (160) y (161)

$$Q = -(A + A'). \quad (162)$$

Por lo tanto en el ciclo $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (1)$, el sistema absorbe calor, Q , del ambiente y realiza una equivalente cantidad de trabajo $-(A + A')$. Esto es una violación al principio de Kelvin.

La validez del principio de Clausius o Kelvin significa que existe una cantidad de estado, S , y si T es la temperatura absoluta, $dQ/T = dS$. Para un proceso adiabático, $dQ = 0$, $dS = 0$ y como dS es una diferencial total de S , significa que $S = a(\text{constante})$. Esto es, existe un conjunto de superficies en el espacio de las variables de estado, (x, y, z) . Si el estado inicial es (x_0, y_0, z_0) , este reside en la superficie definida por $S(x_0, y_0, z_0) = a$. Por lo tanto todos los cambios adiabáticos reversibles que inician en (x_0, y_0, z_0) deben residir en esta superficie y cualquier punto fuera de esta superficie no puede alcanzarse mediante un cambio adiabático reversible. Así en cualquier vecindad de un cierto estado (x_0, y_0, z_0) siempre existen estados tales que éstos no pueden alcanzarse mediante un cambio adiabático. Esto significa que el principio de Carathéodory es válido.

El principio de Carathéodory además incluye procesos adiabáticos irreversibles. Partiendo del principio de Clausius o Kelvin (Thomson) se puede probar que la entropía, S , aumenta en un proceso adiabático irreversible mediante la desigualdad de Clausius. Por lo tanto, para un estado inicial (x_0, y_0, z_0) , los estados que tienen un valor menor de entropía y entonces residen en un lado de la superficie $S(x, y, z) = S(x_0, y_0, z_0)$ no pueden alcanzarse mediante algún proceso adiabático irreversible. Por consiguiente, podemos afirmar que para cualquier estado existe un estado arbitrariamente cercano que no puede alcanzarse mediante un proceso adiabático reversible o irreversible [28].

El principio de Carathéodory afirma que la equivalencia o accesibilidad adiabática no es posible en los sistemas termodinámicos físicos, sino solamente en los sistemas mecánicos idealizados [31]. Este principio es la inducción lógica basada en la observación física de la inaccesibilidad de ciertos estados a partir de alguno en particular [6].

A.3. Digresión sobre geometría subriemanniana

El primer teorema en geometría subriemanniana se debe Carathéodory y se relaciona con la termodinámica de Carnot. Algunos expertos se refieren a la geometría subriemanniana como geometría Carnot-Carathéodory. Una geometría subriemanniana es una variedad dotada con una distribución y un producto interno de fibras en la distribución. Distribución aquí significa una familia de k – *planos*, esto es un sub-haz lineal del haz tangente de la variedad. Se refiere a la distribución como el espacio horizontal, y a los objetos tangentes a él como *horizontales*. El teorema de Carathéodory concierne a distribuciones de corango uno. Una distribución de corango uno se define localmente mediante una ecuación Pfaffiana en particular, $\theta = 0$, donde θ es una 1-forma no nula. Una distribución de corango uno se llama *integrable* si a través de cada punto pasa una hipersuperficie que es tangente en todas partes de la distribución. La *integrabilidad* es equivalente a la existencia de factores integrantes locales para θ , esto es, a la existencia de funciones localmente definidas T y S tales que $\theta = TdS$. En este caso, cualquier trayectoria horizontal que pasa por un punto A , yace dentro de la hipersuperficie $\{S = S(A)\}$. Como consecuencia, pares de puntos A, B , que yacen en diferentes hipersuperficies no pueden conectarse mediante una trayectoria horizontal. El teorema de Carathéodory es lo contrario a este enunciado [33].

Teorema 5. Sea Q una variedad conectada y dotada con una distribución de corango uno. Si en ella existen dos puntos que no pueden conectarse mediante una trayectoria horizontal, entonces la distribución es integrable.

Carathéodory desarrolló este teorema a instancias del físico Max Born a fin de derivar la segunda ley de la termodinámica y la existencia de la función de entropía S . A partir del trabajo de Carnot, Joule y otros ya se sabía que existen estados termodinámicos A, B , que no pueden conectarse uno a otro mediante procesos adiabáticos, esto es procesos lentos en los cuales no se intercambia calor. Ahora traduzcamos “proceso adiabático” por “curva horizontal”. Así la restricción horizontal fue definida por Carathéodory como una ecuación Pfaffiana, $\theta = 0$. La integral de θ bajo una curva se interpreta como el cambio neto de calor experimentado por el proceso que representa la curva. El teorema de Carathéodory, combinado con el trabajo de Carnot, Joule y otros implica la existencia de factores integrantes, tal que $\theta = TdS$. La función S es la entropía y T es la temperatura.

A.4. Relaciones de Maxwell

El hecho de que los potenciales termodinámicos tengan diferenciales totales, permite derivar una serie útil de relaciones entre las variables de estado. El análisis formal esta basado en la igualdad de las derivadas parciales mixtas de las variables de estado en las expresiones que definen las funciones de estado.

Una herramienta que permite revisar rápidamente los potenciales y sus variables, que llevan a las relaciones de Maxwell es el *rectángulo termodinámico*, se aplica en particular para sistemas simples con una cantidad de partículas constante. Las variables V, T, p, S , que son las únicas posibles al considerar un número constante de partículas forman los vértices del rectángulo. Los bordes denotan los potenciales en función de las correspondientes variables en los vértices. Con esta representación es fácil leer las derivadas parciales. La derivada de un potencial con respecto a una variable (vértice) está dada por la variable del vértice diagonalmente opuesto, las flechas en la diagonal determinan el signo. Por ejemplo, $\partial F/\partial V = -p$, $\partial G/\partial p = V$. Las derivadas de las variables a lo largo de un borde del rectángulo, a variable constante en el vértice diagonalmente opuesto, son iguales a la derivada correspondiente a lo largo del otro lado, el signo lo determinan las flechas diagonales,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

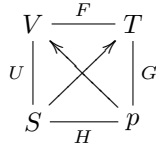


Figura 7: Triángulo termodinámico

A.5. Pfaff

Para ilustrar la idea contenida en las ecuaciones Pfaffianas, a la luz de la geometría diferencial, recuperamos del libro de Schouten y Koulik [41] una imagen metafórica y algunas definiciones preliminares pertinentes:

Transformaciones afines. Consideremos un espacio n -dimensional con coordenadas x^κ , sujeto a las transformaciones del *grupo afín*:

$$x^{\kappa'} = a^{\kappa'} + A_{\kappa}^{\kappa'} x^\kappa; \quad \Delta \stackrel{def}{=} \text{Det}(A_{\kappa}^{\kappa'}) \neq 0 \quad (\kappa = 1, \dots, n; \kappa' = 1, \dots, n') \quad (163)$$

con coeficientes constantes $a^{\kappa'}$, $A_{\kappa}^{\kappa'}$. Dado que $\Delta \neq 0$, existe una transformación inversa

$$x^\kappa = a^\kappa + A_{\kappa'}^\kappa x^{\kappa'}; \quad \text{Det}(A_{\kappa'}^\kappa) = \Delta^{-1} \quad (\kappa' = 1', \dots, n'). \quad (164)$$

Todo sistema coordinado $x^{\kappa'}$ que puede formarse desde x^{κ} aplicando (163) es llamado un *sistema de coordenadas permitido*. Un espacio equipado con todos estos sistemas de coordenadas permitidos recibe el nombre de *espacio afín*, E_n .

Geometría. Todos los puntos cuyas coordenadas son soluciones de un sistema de $n - p$ ecuaciones lineales, linealmente independientes, en cualquier sistema de coordenadas permitido, forman el *espacio nulo* del sistema. Siempre es posible escoger las coordenadas de tal forma que $n - p$ de estas coordenadas se anulen en el espacio nulo. Todas las transformaciones del grupo afín que dejan invariantes estas $n - p$ coordenadas, forman el grupo afín en las otras coordenadas p . Por lo tanto el espacio nulo es un E_p . A tal E_p se le llama *variedad lineal* en E_n , o un E_p en E_n . Llamamos a un E_0 un *punto*, a un E_1 una *línea recta*, a un E_2 un *plano* y a un E_{n-1} un *hiperplano*.

Cantidades. Una *cantidad* en E_n es una correspondencia entre los sistemas de coordenadas permitidos y los conjuntos ordenados de N números sujetos a las condiciones siguientes:

- a cada sistema de coordenadas corresponde un, y sólo un, conjunto ordenado de números N ;
- si $\Phi_{\Lambda}(\Lambda = 1, \dots, N)$, y $\Phi_{\Lambda'}(\Lambda' = 1', \dots, N')$ corresponden a (κ) y (κ') respectivamente, los $\Phi_{\Lambda'}$ son funciones de los Φ_{Λ} y los $A_{\kappa}^{\kappa'}$, lineales en Φ_{Λ} y algebraicamente homogéneos en $A_{\kappa}^{\kappa'}$.

Se llama *componentes* a los Φ_{Λ} con respecto al sistema coordinado (κ) . Las cantidades se distinguen por la forma de transformación de sus componentes. Las cantidades más importantes en E_n son:

- Un *escalar* es una cantidad con sólo una componente, la cual es invariante con la transformación.
- Un *vector contravariante* es una cantidad con n componentes ν^{κ} y la ley de transformación

$$\nu^{\kappa'} = A_{\kappa}^{\kappa'} \nu^{\kappa} \quad (165)$$

- Un vector *covariante* es una cantidad con n componentes ω_{λ} y la ley de transformación

$$\omega_{\lambda'} = A_{\lambda'}^{\lambda} \omega_{\lambda} \quad (166)$$

Un vector ω_{λ} se representa por dos hiperplanos⁷,

$$u_{\lambda} x^{\lambda} = 1, \quad \nu_{\lambda} x^{\lambda} = 1, \quad u_{\lambda} :: \nu_{\lambda},$$

$$\frac{1}{\omega_{\lambda}} = \frac{1}{u_{\lambda}} - \frac{1}{\nu_{\lambda}}$$

⁷:: significa “proporcional a”

Un vector se representa por dos puntos, x^κ y $y^\kappa = x^\kappa + \nu^\kappa$, fijos dentro de la transformación y con un sentido de x^κ a y^κ . p vectores contravariantes, linealmente independientes, determinan un \vec{E}_p , y las direcciones de todos los vectores contravariantes, linealmente dependientes de éstos p están contenidas en este \vec{E}_p . Tal sistema de vectores contravariantes se llama *dominio contravariante* y el \vec{E}_p su *soporte*.

Imágenes.

En tiempos pasados había un esclavo, empacando hojas valiosas para un rey. Pero las empacó desordenadamente y las hojas se dañaron, el rey mandó cortar la cabeza del esclavo. Muchos otros esclavos vinieron y corrieron la misma suerte. Finalmente vino uno más inteligente que sus predecesores, empacó las hojas delicadamente en capas, y resultaron en una forma que complació al rey. Aquel esclavo no sólo salvó su propia vida, sino que fue la primer persona en resolver un problema de Pfaff.

Ahora tomemos estas mismas hojas pero muy pequeñas y muy finas, “facetas” infinitesimales digamos, y empaquemoslas tan cerca que haya una “faceta” en cada punto del espacio ocupado. Entonces podrán ser arregladas de tal manera que formen un sistema de ∞^1 superficies en el espacio. Éste es un empaque eficiente. Pero si el empaque es desordenado, aunque continuo, no es posible construir tales superficies. Ese modo de empaque es condenable si es que tratamos con “hojas” valiosas. Las ecuaciones Pfaffianas nos dan la formulación matemática exacta para manejar todo tipo de empaques, además se da de una sola vez para cualquier espacio n -dimensional.

Una ecuación diferencial Pfaffiana

$$w_\lambda d\xi^\lambda = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, n) \quad (167)$$

representa un E_{n-1} -campo en un X_n , esto es, una $(n-1)$ -dirección en cada punto, donde X_n es una *variedad geométrica n -dimensional*. Si escribimos

$$W_{\mu\lambda} \stackrel{def}{=} \partial_\mu w_\lambda - \partial_\lambda w_\mu, \quad (168)$$

puede suceder que

$$W_{\mu\lambda}w_\nu + W_{\lambda\nu}w_\mu + W_{\nu\mu}w_\lambda = 0. \quad (169)$$

en cuyo caso la ecuación (167) se dice completamente integrable o completa, y sus E_{n-1} son tangentes a un sistema de ∞^1 X_{n-1} en X_n . Si (167) no es total, podemos pedir los X_m en X_n tales que la tangente E_m en cada punto reside en la E_{n-1} del campo en este punto.

Al problema de la determinación de todos los X_m “envueltos” lo llamamos el *problema simple de Pfaff*.

Si consideramos una ecuación de Pfaff

$$a^1(x)dx_1 + \cdots + a^n(x)dx_n = 0, \quad (170)$$

en la cual los coeficientes a^1, \dots, a^n son funciones C^∞ con valores reales dentro de un conjunto Ω de \mathbf{R}^n y no se anulan simultáneamente en algún punto $x = (x_1, \dots, x_n)$ de Ω . Una *curva integral* de (170) es cualquier solución $x = x(t)$ de la ecuación diferencial

$$a^1(x)\frac{dx_1}{dt} + \cdots + a^n(x)\frac{dx_n}{dt} = 0,$$

y una *trayectoria* de (170) es una curva C^∞ suave, cada tramo C^∞ de una curva integral de (170).

Una curva integral de (170) es cualquier superficie $(n-1)$ -dimensional que envuelve el campo de elementos de superficie definidos por los coeficientes $a = (a^1, \dots, a^n)$. Cuando $n = 2$ los conceptos de superficie y curva integral coinciden, en este caso (170) es una ecuación diferencial ordinaria, lo cual implica que a través de cada punto pasa una sola curva integral de (170). Cuando $n > 2$ existe una cantidad infinita de curvas integrales de (170) que pasan a través de cada punto, sin embargo puede ser que no exista ninguna superficie integral, dado que un campo arbitrario de elementos de superficie no necesariamente poseen una envolvente.

La ecuación (170) es completamente integrable en Ω si existe una función λ tal que al multiplicarla a (170) la convierta en la diferencial de alguna función ϕ con $\vec{\nabla}\phi \neq 0$ en Ω , entonces la ecuación toma la forma

$$d\phi(x) = 0.$$

Si (170) es completamente integrable en Ω , entonces cualquier miembro de la familia de *superficies uni-paramétricas*

$$\phi(x) = C, \quad x \in \Omega, \quad (171)$$

es una superficie integral de (170). De manera inversa, si todo miembro de una familia uni-paramétrica de superficies, tales como los dados por (171), es una superficie integral de (170), entonces la ecuación completamente integrable en Ω . Si (170) es completamente integrable en Ω entonces cualquier curva integral de (170), y por ende cualquier trayectoria, debe permanecer en la misma superficie de nivel de ϕ . De esta observación se sigue que, si (170) es completamente integrable en Ω , entonces todo punto $P \in \Omega$ tiene la propiedad de que en toda vecindad de P existen puntos que no pueden conectarse con P mediante trayectorias de (170) contenidas en Ω . El inverso de la última observación es el teorema de Carathéodory.

Teorema 6. Supongamos que en toda vecindad de todo punto $P \in \Omega$ existen puntos que no pueden conectarse con P mediante trayectorias de (170) contenidas en Ω . Entonces (170) es completamente integrable en Ω .

Si traducimos el teorema al lenguaje de la termodinámica, una consecuencia inmediata es la existencia de entropía.

Teorema 7. Arbitrariamente cerca de cualquier estado inicial J_0 de un sistema físico, existen estados que no son accesibles desde J_0 a lo largo de trayectorias adiabáticas.

Un sistema de $n-p$ ecuaciones de Pfaff linealmente independientes representa un E_p -campo en X_n . Aquí tenemos dos problemas. El problema *interior* que requiere la determinación de $X_m (m \leq p)$ envueltos por los E_p del campo para el valor *máximo* de m . El problema *exterior* requiere la determinación, para el valor *mínimo* de m , de las envolventes $X_m (m \geq p)$, los cuales son los X_m cuya tangente E_m en cada punto contiene la E_p del campo. En esta forma el problema exterior es equivalente al problema de la solución de un sistema de p ecuaciones diferenciales parciales lineales homogéneas linealmente independientes de primer orden con una variable desconocida.

Una ecuación de Pfaff es del tipo:

$$P(x, y, z) \frac{dx}{ds} + Q(x, y, z) \frac{dy}{ds} + R(x, y, z) \frac{dz}{ds} = 0 \quad (172)$$

y existe una conexión entre una ecuación Pfaffiana y el sistema de ecuaciones diferenciales de la siguiente forma:

$$\frac{dx}{P(x, y, z)} = \frac{dy}{Q(x, y, z)} = \frac{dz}{R(x, y, z)}. \quad (173)$$

Por ejemplo la ecuación (172) es “exactamente integrable” cuando se cumplen las siguientes condiciones

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial y} - \frac{\partial Q(x, y, z)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial Q(x, y, z)}{\partial z} - \frac{\partial R(x, y, z)}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial R(x, y, z)}{\partial x} - \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (174)$$

y su integral general determina la familia de superficies en el espacio \mathbf{R}^3

$$V(x, y, z) = \text{constante},$$

las cuales son ortogonales a las líneas del campo vectorial

$$\vec{N} = (P(x, y, z), Q(x, y, z), R(x, y, z)). \quad (175)$$

En el caso más general

$$\begin{aligned} & P(x, y, z) \left(\frac{\partial Q(x, y, z)}{\partial z} - \frac{\partial R(x, y, z)}{\partial y} \right) + \\ & Q(x, y, z) \left(\frac{\partial R(x, y, z)}{\partial x} - \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} \right) + \\ & R(x, y, z) \left(\frac{\partial P(x, y, z)}{\partial y} - \frac{\partial Q(x, y, z)}{\partial x} \right) = 0 \end{aligned} \quad (176)$$

la ecuación (172)

$$\mu (P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz) = dU(x, y, z) \quad (177)$$

también es integrable mediante un “multiplicador o denominador integrante” μ que determina una familia de superficies $U(x, y, z) = \text{constante}$ que pasan por cada punto del espacio y son ortogonales al campo vectorial (175).

El campo vectorial (175) en el espacio \mathbf{R}^3 con las condiciones

$$(A \cdot \nabla \times A) = 0 \quad (178)$$

se denomina *holonómico*. Las aplicaciones físicas clásicas se restringen a los casos donde la dimensión Pfaffiana es menor o igual a 2, tales son los casos en los que se tiene un dominio de *integrabilidad única*.

Teorema 8. Si $D_{i,j}f$ y $D_{j,i}f$ son continuas en un conjunto abierto que contiene a , entonces

$$D_{i,j}f(a) = D_{j,i}f(a).$$

El mapa $D_{i,j}f$ es una *derivada parcial mixta de segundo orden*.

A.6. Ecuaciones diferenciales totales en tres variables

Presentamos el “método de integración” para ecuaciones diferenciales de tres variables expuesto por Forsyth [22] y Page [34]. Dada una ecuación en tres variables,

$$F(x, y, z, c) = 0, \quad (179)$$

podemos encontrar diferenciando

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz = 0,$$

donde c se ha eliminado por el hecho de $F = 0$. Este resultado lo podemos expresar como una *ecuación diferencial total*:

$$P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz = 0. \quad (180)$$

Si se resuelve (179) en términos de c de la forma

$$\Omega(x, y, z) = c, \quad (181)$$

y la diferenciamos,

$$d\Omega = \frac{\partial\Omega}{\partial x}dx + \frac{\partial\Omega}{\partial y}dy + \frac{\partial\Omega}{\partial z}dz = 0, \quad (182)$$

Llamamos *diferencial exacta* a la ecuación (182) y debe ser equivalente a (180), dado que $\Omega = c$ es equivalente a $F = 0$. Así, dada una ecuación de la forma (180), es posible reducirla a una forma exacta (182) si y sólo si se cumplen ciertas condiciones. Esto es, debe existir una función $\mu(x, y, z)$ tal que,

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = \mu(x, y, z)P, \quad \frac{\partial\Omega}{\partial y} = \mu(x, y, z)Q, \quad \frac{\partial\Omega}{\partial z} = \mu(x, y, z)R; \quad (183)$$

y como se deben cumplir las siguientes igualdades,

$$\frac{\partial^2\Omega}{\partial y\partial x} = \frac{\partial^2\Omega}{\partial x\partial y}, \quad \frac{\partial^2\Omega}{\partial x\partial z} = \frac{\partial^2\Omega}{\partial z\partial x}, \quad \frac{\partial^2\Omega}{\partial y\partial z} = \frac{\partial^2\Omega}{\partial z\partial y},$$

en términos del factor μ ,

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

podemos obtener de (183),

$$\begin{aligned} \mu \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} \right) &= Q \frac{\partial\mu}{\partial x} - P \frac{\partial\mu}{\partial y}, \\ \mu \left(\frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y} \right) &= R \frac{\partial\mu}{\partial y} - Q \frac{\partial\mu}{\partial z}, \\ \mu \left(\frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z} \right) &= P \frac{\partial\mu}{\partial z} - R \frac{\partial\mu}{\partial x}, \end{aligned}$$

si ahora multiplicamos estas ecuaciones por R, P, Q respectivamente y luego las sumamos, encontraremos como *primera condición*, que (180) deba tener una integral general de la forma (181), calculando,

$$P \left(\frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y} \right) + Q \left(\frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z} \right) + R \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} \right) = 0. \quad (184)$$

En términos geométricos, (184) nos define el plano tangente a (179), su vector normal es el campo $\vec{F} = (P, Q, R)$, multiplicado por $d\vec{r} = (dx, dy, dz)$, que si las consideramos como diferencias finitas, esto es $(x - x_0, y - y_0, z - z_0)$ nos define precisamente la ecuación “normal” del plano tangente en un punto $P_0(x_0, y_0, z_0)$.

Expresado en el lenguaje del análisis vectorial, (184) es equivalente a las condiciones de integrabilidad expresadas en una forma mucho más elegante por Sommerfeld como $\vec{F}_0 \cdot \vec{\nabla} \times \vec{F}_0 = 0$.

Así al cumplirse estas condiciones, una ecuación del tipo (180) puede obtenerse a partir de una ecuación del tipo (181). Éstas condiciones se satisfacen si las variables en (180) pueden separarse de tal manera que P, Q y R contengan únicamente las variables x, y y z respectivamente; en tal caso la integral general de (180) estará dada en la forma

$$\int P(x)dx + \int Q(y)dy + \int R(z)dz = \text{constante}.$$

En ocasiones la ecuación (180) puede convertirse en una ecuación exacta mediante un factor integrante.

En el caso de que las variables en (180) no puedan separarse por inspección directa y tampoco sea posible encontrar un factor integrante adecuado, el método para integrar una ecuación del tipo (180) es como sigue:

Como la condición (184) se satisface, existe la integral general de (180) de la forma (181), que al ser diferenciada totalmente, conduce a una ecuación equivalente a (180). Así, considerando a una de las variables en (181), x digamos, temporalmente constante; entonces la ecuación resultante al diferenciar totalmente a (181) tendrá la forma

$$Qdy + Rdz = 0 \quad (185)$$

Ahora la integral general de la ecuación diferencial ordinaria en dos variables (185) incluirá la integral general de (180), si en lugar de introducir una constante de integración arbitraria, introducimos una función de x arbitraria. Para determinar la *forma* de esta función de x , es necesario diferenciar la integral general de (185), considerando x también como variable y luego comparar la ecuación diferencial total resultante con (180). Esto nos conduce a una segunda ecuación diferencial ordinaria a partir de la cual es posible determinar la función arbitraria en x .

La opción de la variable a considerar como constante depende de la facilidad de integración de (185), en ocasiones será más fácil integrar alguna de las siguientes ecuaciones

$$Pdx + Rdz = 0 \quad Pdx + Qdy = 0$$

que resultan de considerar a y, z respectivamente como constantes, que integrar (185).

Introduciremos algunos ejemplos para ver la parte operativa de lo arriba mencionado, para tal efecto, integraremos las ecuaciones propuestas después de verificar que las condiciones (184) se satisfacen para cada ecuación dada:

Ejemplo 1

$$xzdx + zydy = (x^2 + y^2)dz \quad (186)$$

Primero verificamos las condiciones (184),

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial y} &= 0, & \frac{\partial P}{\partial z} &= x, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= y, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= -2x, & \frac{\partial R}{\partial y} &= -2y,\end{aligned}$$

luego multiplicando cada diferencia de términos por su correspondiente coeficiente de acuerdo a (184) tenemos

$$xz(y + 2y) + zy(-2x - x) + (0)(x^2 + y^2) = 0,$$

así, las condiciones se satisfacen. Ahora suponemos $z = \text{constante}$, integramos (186), el término correspondiente a dz se anula e introducimos una función arbitraria de z

$$\begin{aligned}xdx + ydy &= 0 \\ \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 &= \phi(z)\end{aligned}\tag{187}$$

diferenciamos totalmente esta ecuación

$$xdx + ydy = \frac{d\phi(z)}{dz}dz$$

que al compararla con (186) nos determina la igualdad

$$\frac{x^2 + y^2}{z} = \frac{d\phi(z)}{dz}$$

a partir de (187) tenemos

$$\frac{2\phi}{z} = \frac{d\phi}{dz}$$

la cual puede separarse y resolverse como ecuación diferencial ordinaria en dos variables

$$\int \frac{d\phi}{\phi} = 2 \int \frac{dz}{z}$$

integrándola

$$\ln \phi(z) = 2 \ln z + C_1 \Rightarrow \phi(z) = C_2 z^2$$

finalmente, sustituyendo en (187)

$$\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 = C_2 z^2$$

nos da la *forma* de la solución general

$$\frac{x^2 + y^2}{z^2} = C$$

Figura 8: Ejemplo de superficie adiabática, $\sigma(x, y, z) = c$, solución de la Pfaffiana $dQ \equiv 0$.

Podemos ver que operativamente las condiciones (184) pueden ser expresadas en términos vectoriales como

$$\vec{F} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{F} = 0, \quad (188)$$

de donde tenemos que $\vec{\nabla} \times \vec{F} = \vec{0}$ es una condición suficiente, mas no necesaria para encontrar una *forma integral* del tipo (181). Podríamos vernos tentados a aplicar una identidad vectorial tipo

$$\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a}$$

sin embargo, $\vec{\nabla}$ es un operador diferencial,

$$\vec{F} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{F} = \vec{\nabla} \cdot \vec{F} \times \vec{F} + \vec{F} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{F},$$

así que no puede ser tratado formalmente como un vector, por lo tanto la relación (188) no es trivial.

Ejemplo 2

$$(x - 3y - z)dx + (2y - 3x)dy + (z - x)dz = 0 \quad (189)$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= -3, & \frac{\partial P}{\partial z} &= -1, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= -3, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= -1, & \frac{\partial R}{\partial y} &= 0, \end{aligned}$$

$$(x - 3y - z)(0) + (2y - 3x)(-1 + 1) + (z - x)(-3 + 3) = 0,$$

tomamos $x = \text{constante}$, entonces integramos

$$\begin{aligned} (2y - 3x)dy + (z - x)dz &= 0, \\ y^2 - 3xy + \frac{1}{2}z^2 - xz &= \phi(x), \end{aligned}$$

diferenciamos totalmente

$$(2ydy - 3xdy) - (3ydx - zdx) + (z - x)dz = \frac{d\phi}{dx}dx,$$

comparamos con la ecuación original (189) y encontramos finalmente la forma integral

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dx} &= -x, & \Rightarrow \phi(x) &= -\frac{1}{2}x^2, \\ x^2 + y^2 - 6xy + z^2 - 2xz &= C. \end{aligned} \quad (190)$$

Figura 9: Solamente los puntos que pertenecen a la superficie son adiabáticamente accesibles; algunos puntos críticos.

Ejemplo 3

$$ay^2z^2dx + bx^2z^2dy + cx^2y^2dz = 0 \quad (191)$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= 2ayz^2, & \frac{\partial P}{\partial z} &= 2ay^2z, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= 2bxz^2, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= 2bx^2z, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= 2cxy^2, & \frac{\partial R}{\partial y} &= 2cx^2y, \end{aligned}$$

escogemos un factor integrante

$$\mu = \left(\frac{1}{x^2y^2z^2} \right)$$

y lo multiplicamos a la ecuación (191), así tenemos la ecuación equivalente integrable

$$a \int \frac{dx}{x^2} + b \int \frac{dy}{y^2} + c \int \frac{dz}{z^2} = 0$$

integrando esta ecuación obtenemos finalmente la forma integral

$$\frac{a}{x} + \frac{b}{y} + \frac{c}{z} = C$$

Ejemplo 4

$$(y+a)^2dx + zdy - (y+a)dz = 0 \quad (192)$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= 2(y+a), & \frac{\partial P}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= 1, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial R}{\partial y} &= -1, \end{aligned}$$

$$-(y+a)^2(2) + z(0) + (y+a)(2(y+a)) = 0,$$

tomamos $y = \text{constante}$, entonces integramos

$$dx - \frac{1}{y+a}dz = 0, x - \frac{z}{y+a} = \phi(y),$$

Figura 10: Representación de una superficie adiabática como solución de una ecuación Pfaffiana de tres variables independientes.

diferenciamos totalmente y reducimos el factor común

$$\begin{aligned} dx + \frac{z}{(y+a)^2} dy - \frac{1}{y+a} dz &= \frac{d\phi}{dy} dy, \\ (y+a)^2 dx + z dy - (y+a) dz &= (y+a)^2 \frac{d\phi}{dy} dy, \end{aligned}$$

comparamos con la ecuación original (192) y encontramos finalmente una solución general y una gráfica de una solución particular

$$\begin{aligned} (y+a)^2 \frac{d\phi}{dy} dy &= 0, \\ \frac{d\phi}{dy} &= 0, \quad \Rightarrow \quad \phi(y) = C, \end{aligned}$$

comparamos la última ecuación con (A.6)

$$x = C + \frac{z}{y+a}. \quad (193)$$

Ejemplo 5

$$(y^2 + yz)dx + (xz + z^2)dy + (y^2 - xy)dz = 0 \quad (194)$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= 2y + z, & \frac{\partial P}{\partial z} &= y, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= z, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= x + 2z, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= -y, & \frac{\partial R}{\partial y} &= -x + 2y, \end{aligned}$$

$$(y^2 + yz)(x + 2z + x - 2y) + (xz + z^2)(-y - y) + (y^2 - xy)(2y + z - z) = 0,$$

tomamos $z = \text{constante}$, entonces separamos variables e integramos mediante fracciones parciales

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{x+z} + \int \frac{z dy}{y(y+z)} dz &= 0, \\ \frac{y(x+z)}{y+z} &= \phi(z), \end{aligned}$$

Figura 11: Superficie adiabática, con comportamiento particular sobre una línea determinada por una ecuación Pfaffiana.

diferenciamos totalmente, agrupamos términos y reducimos el factor común

$$\begin{aligned} & \frac{y}{y+z}dx + \frac{x}{y+z}dy - \frac{xy}{(y+z)^2}dy \\ & + \frac{z}{y+z}dy - \frac{yz}{(y+z)^2}dy - \frac{xy}{(y+z)^2}dz \\ & + \frac{y}{y+z}dz - \frac{yz}{(y+z)^2}dz = \frac{d\phi}{dz}dz, \end{aligned}$$

comparamos con la ecuación original (194), encontramos finalmente una solución general y una gráfica de una solución particular

$$\begin{aligned} & (y+z)^2 \frac{d\phi}{dz} dz = 0, \\ & \frac{d\phi}{dz} = 0, \quad \Rightarrow \quad \phi(z) = C, \\ & y(x+z) = C(y+z) \end{aligned}$$

Ejemplo 6

$$(y+z)dx + dy + dz = 0 \tag{195}$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= 1, & \frac{\partial P}{\partial z} &= 1, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial R}{\partial y} &= 0, \end{aligned}$$

$$(y+z)(0) + (-1) + (1) = 0,$$

tomamos $x = \text{constante}$, entonces integramos

$$\begin{aligned} dy + dz &= 0, \\ y + z &= \phi(x), \end{aligned}$$

diferenciamos totalmente,

$$dy + dz = \frac{d\phi}{dx}dx,$$

Figura 12: Superficie adiabática cóncava.

comparamos con la ecuación original (195), encontramos finalmente una solución general y una gráfica de una solución particular

$$\begin{aligned} -\frac{d\phi}{dx} &= y + z, \\ \frac{d\phi}{\phi} &= -dx, \\ \ln \phi &= -x + C \Rightarrow \phi(x) = C \exp -x, \\ (\exp x)(y + z) &= C. \end{aligned}$$

Ejemplo 7

$$yzdx = xzdy + y^2dz \quad (196)$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= z, & \frac{\partial P}{\partial z} &= y, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= -z, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= -x, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial R}{\partial y} &= -2y, \end{aligned}$$

$$(yz)(-x + 2y) - (xz)(-y) - y^2(2z) = 0,$$

tomamos $x = \text{constante}$, entonces integramos

$$\begin{aligned} xzdy + y^2dz &= 0, \\ \frac{\ln z}{x} - \frac{1}{y} &= \phi(x), \end{aligned} \quad (197)$$

diferenciamos totalmente y reducimos términos,

$$\frac{d\phi}{dx} + \frac{1}{x}\phi(x) = 0,$$

esta es una ecuación diferencial lineal ordinaria que acepta un factor integrante

$$\mu(x) = \exp \int \frac{1}{x} dx = x,$$

Figura 13: Superficie adiabática con comportamiento particular.

así resolvemos para $\phi(x)$ y finalmente completamos la solución al igualar este resultado con (197)

$$\phi(x) = \frac{C}{x},$$

$$\frac{x}{y} - \ln z = C.$$

Ejemplo 8

$$(2x^2 + 2xy + 2xz^2 + 1) + dy + 2zdz = 0 \quad (198)$$

cheamos que se cumplan las condiciones (184)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= 2x, & \frac{\partial P}{\partial z} &= 4xz, \\ \frac{\partial Q}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial Q}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial R}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial R}{\partial y} &= 0, \\ -4xz + 2z(2x) &= 0, \end{aligned}$$

tomamos $y = \text{constante}$, entonces tenemos

$$(2x^2 + 2xy + 2xz^2 + 1)dx + 2zdz = 0, \quad (199)$$

que al multiplicarla por el factor integrante $\exp(x^2)$, se convierte en una ecuación diferencial exacta del tipo⁸

$$M(x, z)dx + N(x, z)dz = 0$$

Integramos $N(x, z)$ respecto a z y encontramos una ecuación en dos variables con una función arbitraria de x ,

$$f(x, z) = z^2 \exp(x^2) + \phi(x), \quad (200)$$

diferenciamos parcialmente (200) respecto a x , comparamos con (199) y reducimos términos semejantes, así tenemos

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = \exp(x^2)(2x^2 + 2xy + 1),$$

⁸consideramos y constante

Figura 14: Superficie adiabática.

Figura 15: Superficies adiabáticas: dos posibles soluciones a ecuación cuadrática de una Pfaffiana en tres variables.

que integramos, primero por partes y por sustitución después, e introducimos una función arbitraria de y en lugar de una constante de integración para sustituir este resultado en nuestra función (200)

$$\begin{aligned}\phi(x) &= x \exp(x^2) + y \exp(x^2) + \phi(y), \\ f(x, z) &= \exp(x^2)(x + y + z^2) + \phi(y),\end{aligned}\tag{201}$$

ahora nos resta diferenciar totalmente (201) y compararla con la ecuación original (198) para determinar el valor de $\phi(y)$. Al comparar el resultado de diferenciar totalmente (201) con (198) obtenemos

$$\frac{d\phi(y)}{dy} = 0$$

por lo tanto la forma de integral de la ecuación original (198) es

$$\exp(x^2)(x + y + z^2) = C$$

A.7. Definiciones

Definición 6. Llamamos a un conjunto de valores $\{x^1, x^2, \dots, x^n\}$ un *punto*. Las variables x^1, x^2, \dots, x^n son sus *coordenadas*. La totalidad de los puntos que corresponden a todos los valores de las coordenadas dentro de ciertos rangos constituyen un *espacio n -dimensional*, E_n . Otras etiquetas tales como *hiperespacio*, *variedad* también se utilizan para evitar confusiones con el común uso del término “espacio”. E_{n-1} es una *hipersuperficie*.

Definición 7. Una *curva* se define como la totalidad de puntos dados por las ecuaciones

$$x^r = f^r(u) \quad (r = 1, 2, \dots, n)\tag{202}$$

donde u es un parámetro y f^r son n -funciones.

Definición 8. Una *función* f es el conjunto de tres cosas:

- un conjunto X llamado el *dominio* de f ,
- un conjunto Y llamado el *rango* de f ,
- una regla que asigna a cada elemento de X un elemento correspondiente en Y

$$f : X \rightarrow Y$$

Un principio básico en física nos dice que un sistema se comporta de la misma manera, sin importar las coordenadas que utilicemos para describirlo. Sin embargo, ningún sistema coordenado puede ser utilizado en todas partes al mismo tiempo, en esta arbitrariedad en la elección del sistema de coordenadas reside la *teoría de variedades*. La teoría de curvas en el espacio euclidiano nos permite entender más fácilmente el papel que juegan los grupos de transformaciones en geometría y, en particular, el hecho fundamental de que los mismos conceptos geométricos son invariantes diferenciales de ciertos grupos [1]. Las variedades son la generalización de nuestras ideas acerca de curvas y superficies hacia objetos dimensionales arbitrarios. Una *curva* y una *superficie* se consideran *localmente* homeomórficas a \mathbf{R} y \mathbf{R}^2 , respectivamente. Una variedad en general es un espacio topológico homeomórfico a \mathbf{R}^m *localmente*; puede ser diferente a \mathbf{R}^m *globalmente*. El homeomorfismo local nos permite dotar a cada punto en una variedad, de un conjunto de m números llamados coordenadas locales. Si la variedad es no homeomórfica a \mathbf{R}^m *globalmente*, es necesario introducir algunas coordenadas locales. Así que es posible que un punto tenga dos o más coordenadas. Es necesario que la transición de una coordenada a otra sea *suave*. Tal como la topología se basa en el concepto de *continuidad*, así la teoría de variedades se basa en el concepto de *suavidad* [35].

Existe una variedad que describe el comportamiento local de curvas no parametrizadas, *haz de contacto*⁹, de la misma forma que el *haz tangente* curvas parametrizadas. Existe también un haz de contacto, análogo al haz cotangente que representa la dirección de los gradientes locales de funciones sin tomar en cuenta su intensidad. Existen muchos otros haces de contacto que representan el Cálculo de los mapeos *n-dimensionales*.

Definición 9. Un subconjunto de \mathbf{R}^n se llama *convexo* si contiene a cualquier segmento que una un par de puntos.

Definición 10. *Espacio de estados con estructura convexa*, significa un espacio de estados Γ , el cual es un subconjunto convexo de un espacio lineal, e.g. \mathbf{R}^n . Esto es, si X y Y son dos puntos cualquiera en Γ y $0 \leq t \leq 1$, entonces el punto $tX + (1 - t)Y$ está bien definido en Γ . Una *función cóncava*, S , en Γ satisface la desigualdad

$$S(tX + (1 - t)Y) \geq tS(X) + (1 - t)S(Y).$$

Definición 11. Sea X un subconjunto de \mathbf{R}^n , sea x un punto de X , y r un número real positivo. Definiremos el *entorno* de x en X de radio r como el conjunto de todos los puntos de X cuya distancia a x es menor que r .

Definición 12. Sea X cualquier conjunto y $\Upsilon = \{U_i \in I\}$ represente cierta colección de subconjuntos de X . El par (X, Υ) es un *espacio topológico* si Υ satisface los siguientes requerimientos.

⁹Contact bundle

- $\emptyset, X \in \Upsilon$.
- Si J es cualquier subcolección (posiblemente infinita) de I , la familia $\{U_j \mid j \in J\}$ satisface $\bigcup_{j \in J} U_j \in \Upsilon$.
- Si K es cualquier subcolección finita de I , la familia $\{U_k \mid k \in K\}$ satisface $\bigcap_{k \in K} U_k \in \Upsilon$.

X es un espacio topológico. Las U_i son conjuntos abiertos y se dice que Υ dota a X de una *topología*.

Definición 13. Una *métrica* $d : X \times X \rightarrow \mathbf{R}$ es un mapa que satisface las siguientes condiciones:

- $d(x, y) = d(y, x)$
- $d(x, y) \geq 0$ donde la igualdad se cumple si y sólo si $x = y$.
- $d(x, y) + d(y, z) \geq d(x, z)$

para cualquier $x, y, z \in X$. Si X está equipado con una métrica d , X se construye como un espacio topológico cuyos conjuntos abiertos están dados por “discos abiertos”,

$$U_\varepsilon(x) = \{y \in X \mid d(x, y) < \varepsilon\}$$

y todas sus posibles uniones. La topología Υ así definida, se denomina *topología métrica* determinada por d . Al espacio topológico (X, Υ) se le llama *espacio métrico*.

Definición 14. Sea X un subconjunto de \mathbf{R}^n . Un subconjunto U de X se denomina un *conjunto abierto* de X si para cada punto x de U existe algún entorno de x en X contenido en U .

Todos los *entornos* son *conjuntos abiertos*.

Definición 15. Sean X_1 y X_2 espacios topológicos. Un mapa $f : X_1 \rightarrow X_2$ es un *homeomorfismo* si es continuo y tiene inversa $f^{-1} : X_2 \rightarrow X_1$ la cual también es continua. Si existe un homeomorfismo entre X_1 y X_2 , se dice que X_1 es *homeomórfico* a X_2 y viceversa.

Definición 16. Sea X un subconjunto de \mathbf{R}^n . Una colección C de subconjuntos de \mathbf{R}^n se llama un *recubrimiento* de X si la unión de los conjuntos de C contiene a X ; o sea, si cada punto de X pertenece al menos a uno de los conjuntos de C . Un recubrimiento C de X se denomina *finito* si el número de conjuntos de C es finito. Un recubrimiento C de X se dice que contiene a un recubrimiento D de X si cada conjunto de D es también un conjunto de C . Un recubrimiento de X se llama *recubrimiento abierto* si cada conjunto del recubrimiento es un conjunto abierto de X . Finalmente, el espacio X se denomina *compacto* si cada recubrimiento abierto de X contiene un recubrimiento finito de X ; esto equivale a decir que de cualquier colección infinita de conjuntos de X cuya reunión es X podemos seleccionar una subcolección finita cuya reunión también es X . Dicho

de otra forma, un subespacio X de \mathbf{R}^n es *compacto*, si y sólo si, para toda colección de conjuntos abiertos en X cuya unión es X , existe una sub-colección finita cuya unión es igual a X .

Teorema 9. Un conjunto compacto no vacío X de números reales tiene un máximo y un mínimo; dicho de otra forma, existen dos números m y M en X tales que m es el menor de X y M el mayor de X .

Teorema 10. Si X es un subconjunto de \mathbf{R}^n , cerrado, acotado y no vacío, y si $f : X \rightarrow \mathbf{R}$ es una función continua (mapa) definida en X con valores reales, la imagen fX tiene un máximo y un mínimo m .

Definición 17. Una separación de un espacio X es un par A, B de subconjuntos no vacíos de X tales que $A \cup B = X$, $A \cap B = \emptyset$, y ambos A y B son abiertos en X . Un espacio sin separación se llama *conexo*.

Teorema 11. Un espacio X es *conexo* si, y sólo si, cada par de puntos de X está contenido en algún subconjunto conexo de X .

Un subconjunto de \mathbf{R}^n se llama *convexo* si contiene a cualquier segmento que una un par de puntos. Puesto que los segmentos son convexos, el teorema implica:

Corolario 1. Cada conjunto convexo es conexo.

Definición 18. Sean X y Y dos conjuntos. Un mapeo es una regla por la cual asignamos $y \in Y$ para cada $x \in X$.

$$f : X \rightarrow Y$$

- Un mapa es *uno-a-uno* si $x \neq x'$ implica que $f(x) \neq f(x')$
- Un mapa es *sobre* si para cada $y \in Y$ existe al menos un elemento $x \in X$ tal que $f(x) = y$.
- Un mapa es *biyectivo* si es ambos, uno-a-uno y sobre.

Definición 19. Un mapa convexo es tal que se cumple, $D^2 f(x) > 0$.

El concepto de relación de equivalencia es fundamental para toda la teoría matemática de la termodinámica a la Carathéodory; se define a partir del principio de comparación o hipótesis, que relaciona clases de estados termodinámicos.

Definición 20. Una *relación de equivalencia* es reflexiva, i.e., $X \prec X$, y transitiva, i.e., $X \prec Y$ y $Y \prec Z$ implica que $X \prec Z$. Esto define una relación de preorden porque $X \prec Z$ y $Z \prec X$ no implica que $X = Z$.

Una relación de equivalencia afirma que para cualquiera dos estados, X y Y , que pertenecen a la misma clase, se puede llegar adiabáticamente desde X hasta Y :

$$X \prec Y,$$

o desde Y hasta X , esto es, $Y \prec X$.

Lo anterior no es siempre posible. El requisito clave para que una relación de equivalencia se cumpla es que si $X \prec Y$ y $Z \prec Y$, entonces se cumple que $X \prec Z$ o $Z \prec X$. Si ambas relaciones se cumplen, $X \prec Y$ y $Y \prec X$, entonces X y Y son adiabáticamente equivalentes, y se expresa como[31]:

$$X \stackrel{A}{\sim} Y.$$

A.8. Lenguaje de formas

Sea $\alpha = A_1 dx^1 + \cdots + A_n dx^n$ una forma diferencial lineal en \mathbf{R}^n , donde A_i son todas las funciones en \mathbf{R}^n . Si tomamos un punto \mathbf{P} , entonces el valor de α en \mathbf{P} lo podemos pensar como el vector columna $(A_1(P), \dots, A_n(P))$. Si tal vector es diferente del vector cero, su *espacio nulo* es el espacio $(n-1)$ -dimensional de todos los

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X^1 \\ \vdots \\ X^n \end{pmatrix}$$

tales que $A_1(\mathbf{P})X^1 + \cdots + A_n(\mathbf{P})X^n = 0$. Sea $\gamma = x(t)$ una curva diferenciable a pedazos. Entonces

$$\int_{\gamma} \alpha = \int [A_1(x(t))\dot{x}^1(t) + \cdots + A_n(x(t))\dot{x}^n(t)]dt.$$

En particular, si para cada t el vector tangente

$$\dot{x}(t) = \begin{pmatrix} \dot{x}(t)^1 \\ \vdots \\ \dot{x}(t)^n \end{pmatrix}$$

cae en el espacio nulo de $(A_1(x(t)), \dots, A_n(x(t)))$, entonces la integral

$$\int_{\gamma} \alpha = 0.$$

Una curva γ es llamada *curva nula*¹⁰ de α si γ es diferenciable, continua y además en cada t para los que $\dot{x}(t)$ está definido, $\dot{x}(t)$ cae en el espacio nulo de $(A_1(x(t)), \dots, A_n(x(t)))$. Para tener una idea geométrica del teorema de Carathéodory que demostraremos más adelante, consideremos el problema geométrico de unir puntos en el espacio mediante curvas nulas [3]. Iniciemos en un punto \mathbf{P} y para una función f definamos $\alpha = df$. Entonces si γ es una curva nula que une a los puntos \mathbf{P} y \mathbf{Q} , se cumple que

$$\int_{\gamma} \alpha = f(\mathbf{Q}) - f(\mathbf{P}) = 0.$$

¹⁰null curve

Entonces debemos tener $f(\mathbf{P}) = f(\mathbf{Q})$. Si $df \neq 0$, el conjunto $f(\mathbf{P}) = \kappa$ es una superficie $(n-1)$ -dimensional que pasa por \mathbf{P} , y con la condición de que \mathbf{Q} se encuentre en esta superficie. En particular, habrá puntos arbitrariamente cercanos a \mathbf{P} que no podrán unirse a \mathbf{P} por la acción de curvas nulas. Lo mismo es cierto si $\alpha = gdf$ donde g es alguna función diferente de cero y $df \neq 0$. Esto se debe a que γ es una curva nula de α si, y sólo si, es una curva nula para $g_{-1}\alpha = df$. Las condiciones para que γ sea una curva nula son las mismas; \mathbf{Q} debe residir en la superficie $(n-1)$ -dimensional $f = f(\mathbf{P})$ para que sea posible unir \mathbf{P} a \mathbf{Q} mediante una curva nula de α . En términos de producto exterior si $\alpha = gdf$ entonces $d\alpha = dg \wedge df$ así que

$$\alpha \wedge d\alpha = gdf \wedge dg \wedge df = 0.$$

Si consideramos la forma $\alpha = dz + xdy$, definida en \mathbf{R}^3 , tenemos $d\alpha = dx \wedge dy$ así que

$$\alpha \wedge d\alpha = dx \wedge dy \wedge dz$$

nunca es cero. Llamamos a α 1-forma. Podemos enunciar el teorema de Carathéodory utilizando este lenguaje.

Teorema 12. Sea α una forma diferencial lineal con la propiedad de que para cualquier punto \mathbf{P} existen puntos \mathbf{Q} arbitrariamente cercanos a \mathbf{P} , que no pueden unirse a \mathbf{P} con una curva nula de α . Entonces, existen funciones locales, f y g tales que

$$\alpha = f dg.$$

Definición 21. Todo conjunto ordenado de n valores, reales o complejos, de n variables ξ^κ , es un *punto aritmético* y la totalidad de éstos puntos es una *variedad aritmética*, \mathfrak{U}_n . Las ξ^κ son las componentes del punto aritmético. Si ξ_0^κ son números arbitrarios y $\chi^\kappa n$ números positivos arbitrarios, el conjunto de todos los puntos aritméticos que satisfacen las desigualdades

$$|\xi^\kappa - \xi_0^\kappa| < \chi^\kappa \quad (203)$$

se llama *policilindro*¹¹ en \mathfrak{U}_n . Todo policilindro dado por (203) es un *entorno* del punto ξ_0^κ , así el entorno de un punto es $\mathfrak{N}(\xi_0^\kappa)$, todo policilindro es una *región* si cumple con dos condiciones:

- El conjunto es abierto, i.e., cada punto del conjunto pertenece al menos a un policilindro que consiste en puntos de la región únicamente.
- Por cada dos puntos de la región existe una cadena finita de policilindros cada uno consistente de solamente puntos de la región, tales que el primer punto reside en el primero y el segundo punto reside en el segundo policilindro; y policilindros consecutivos tienen al menos un punto en común.

¹¹Polycylinder

En una *variedad geométrica n-dimensional* pueden realizarse cambios de coordenadas y elegir un sistema adecuado, de este modo la noción de policilindro no es útil porque no se tiene un sistema de coordenadas preferido. En tal caso se usa el concepto de *celda*, definida como un conjunto de puntos dados por

$$|\xi^\kappa| < 1$$

en algun sistema coordenado permitido.

A.9. Digresión sobre topología de Cartan

La *evolución topológica continua* se define en términos de la *fórmula de Cartan* para la *diferencial de Lie*, la cual, al actuar sobre la diferencial exterior de una *1-forma* de acción, $A = A_{mu} dx^{mu}$, es, en abstracto, equivalente a la primera ley de la termodinámica.[27]

Acción topológica	$A = A_{mu} dx^{mu}$
Fórmula Cartan	$L_{V_4} A = i(V_4) dA + d(i(V_4) A)$
Primera ley de la termodinámica	$W + dU = Q$
<i>1-forma</i> inexacta del calor	$L_{V_4} A = Q$
<i>1-forma</i> inexacta del trabajo	$W = i(V_4) dA$
Energía interna	$U = i(V_4) A$

Los métodos de Élie Cartan establecen la base topológica de la termodinámica en términos de la *teoría de cohomología*. Estos métodos se pueden utilizar para definir matemáticamente algunas propiedades termodinámicas en términos de conceptos topológicos sin la necesidad de restricciones estadísticas o métricas. Mas aún, éstos métodos aplican a sistemas termodinámicos *fuera del equilibrio* y procesos *irreversibles* sin el uso de las restricciones antes mencionadas.

Referencias

- [1] Alekseevskij D; Geometry I Basic ideas and concepts of differential geometry, Springer-Verlag, 1991, p.25
- [2] Arfken G; Mathematical methods for physicists, academic press, 1966, p.73
- [3] Bamberg P; A course in mathematics for students of physics 2, Cambridge, 1990, p. 669
- [4] Belgiorno F; Black Hole Thermodynamics in Carathéodory's Approach, 2005
- [5] Belgiorno F; Homogeneity as a bridge between Carathéodory and Gibbs, 2008

- [6] Born M; Natural philosophy of cause and chance; Clarendon press, Oxford, 1949, p.31-70, 143-154
- [7] Buchdahl A, The concepts of classical thermodynamics; Cambridge University Press, 1966, p. 52-65
- [8] Burke W; Applied differential geometry;
- [9] Carathéodory C; Untersuchungen uber die Grundlagen der Thermodynamik, Math. Ann., 67 (1909), pp. 355-386.
- [10] Cartan E; Les systèmes différentiels extérieurs et leurs applications géométriques, Hermann, Paris VI, 1971
- [11] Cartan E; L'intégration des systèmes d'équations aux différentielles totales.
- [12] Cartan E; Sur certain expressions différentielles et le problème de Pfaff, annales scientifiques de l'É.N.S. 3e série, tome 16,(1899), p.239-332
- [13] Chandrasekhar S; An introduction to the study of stellar structure; Dover, 1938, p.1-37
- [14] Chinn W, Steenrod N; First concepts of topology, Yale, 1966, p.45
- [15] Coddington E; Theory of ordinary differential equations, Mc-Graw Hill, New Delhi, 1955
- [16] Conseil Mondial de l'Énergie; Survey of Energy Sources, 2007
- [17] do Carmo M; Riemannian Geometry, Birkhäuser, 1992, p.15
- [18] do Carmo M; Differential Geometry of Curves and Surfaces, Prentice-Hall, New Jersey, 1976
- [19] Dryuma V; On geometrical properties of the spaces defined by the Pfaff equations, Moldova
- [20] Ehrenfest A; Physikalische Zeitschrift XXII, 1921, p. 218, 249, 282
- [21] Flanders H; Differential Forms with Applications to the Physical Sciences, Dover, 1989
- [22] Forsyth A; A treatise on differential equations, Macmillan and Co., 1888, p.249-263.
- [23] Georgiadou M; Constantin Carathéodory: mathematics and politics in turbulent times, 2004
- [24] Greiner W; Thermodynamics and statistical mechanics, Springer-Verlag, 1995
- [25] Hildebrand F; Advanced Calculus for Applications, New Jersey, 1962, p.284-286.

- [26] Kiehn R; Cartan's topological structure, University of Houston.
- [27] Kiehn R; Thermodynamics and quantum cosmology continuous topological evolution of topologically coherent defects, university of Houston
- [28] Kubo R; Thermodynamics an advanced course with problems and solutions, North Holland publishing co., 1968, p.63, 77, 78, 92, 115
- [29] Levi-Civita T; The absolute differential calculus, Blackie & son limited, London and Glasgow, 1927
- [30] Lieb H, Yngvason J; A fresh look at entropy and the second law of thermodynamics; The Erwin Schrödinger International Institute for Mathematical Physics, 2000
- [31] Lieb H, Yngvason J; The physics and mathematics of the second law of thermodynamics, Physics Reports 310, 1999
- [32] Matthews P; Vector Calculus, Springer, 2001
- [33] Montgomery R; A Tour of Subriemannian Geometries, Their Geodesics and Applications, AMS, p.10
- [34] Morris Page J; Ordinary differential equations, with introduction to Lie theory, Macmillan and Co., 1897, p. 132-139.
- [35] Nakahara M; Geometry, Topology and Physics, IOP, 1990
- [36] Pauli W; Pauli lectures on physics: Volume 3. Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases; MIT Press, 1973
- [37] Pogliani L; Constantin Carathéodory and the axiomatic thermodynamics, Journal of mathematical chemistry vol. 28, 2000
- [38] Quevedo H; The geometry of thermodynamics, 2007
- [39] Rajeev S; The Geometry of Thermodynamics, 2007
- [40] Salamon P; Thermodynamic Geometry, San Diego State University, 2007
- [41] Schouten J; Pfaff's problem and its generalizations, Oxford, 1949
- [42] Sommerfeld A, Mechanics of deformable bodies; academic press, 1950, p. 9-26
- [43] Sommerfeld A, Thermodynamics and statistical mechanics; academic press, 1956
- [44] Spivak M; Calculus on Manifolds, Addison-Wesley, 1965 p.26, 86-95
- [45] Synge J; Tensor calculus, university of Toronto press, 1949, p.3

- [46] Uffink J; Irreversibility and the second law of thermodynamics, Institute for History and Foundations of Science, Netherlands, 2001
- [47] Zachamanoglou E; Caratheodory's theorem on the second law of thermodynamics, SIAM J. Appl. Math. v.25, 1973, p. 592-596
- [48] <http://www.solarmillennium.de>
- [49] <http://www.worldenergy.org>
- [50] <http://www.xist.org/default1.aspx>