El uso de las formas diferenciales lineales en la termodinámica clásica

G.F. Torres del Castillo
Departamento de Física Matemática, Instituto de Ciencias
Universidad Autónoma de Puebla, 72000 Puebla, Pue.

Recibido el 10 de abril de 1991; aceptado el 28 de febrero de 1992

Resumen. Se presentan algunas propiedades de las formas diferenciales lineales que son relevantes en la termodinámica y se derivan condiciones generales para que una forma diferencial lineal sea integrable. Siguiendo el método de Carathéodory se deduce la existencia de la entropía y de la temperatura absoluta.

Abstract. Some properties of the linear differential forms that are relevant to thermodynamics are presented and general conditions for the integrability of a linear differential form are derived. Following Carathéodory's method, the existence of the entropy and of the absolute temperature is deduced.

PACS: 05.70.–a; 02.30.+g

1. Introducción

Las formas diferenciales lineales son una parte esencial del formalismo empleado en la termodinámica clásica y aparecen también en diversas áreas de la física. Aun cuando en gran parte de los desarrollos que involucran a las formas diferenciales lineales sólo se requiere la expresión para la diferencial de una función de varias variables, existen aplicaciones en las que es necesario determinar si una forma diferencial dada es exacta o integrable.

Una aplicación importante de las formas diferenciales surge en relación con el segundo principio de la termodinámica. Como se sabe, dicho principio implica que la forma diferencial del calor transferido en procesos reversibles es integrable, de donde sigue la existencia de una función de estado conocida como entropía. En el método que se sigue más frecuentemente para demostrar este hecho, se considera cierto proceso ideal llamado ciclo de Carnot y se deducen algunas propiedades de las máquinas térmicas reversibles, para llegar finalmente a probar la existencia de la entropía para un sistema arbitrario auxiliándose de ciclos o máquinas ajenos al sistema termodinámico de interés. Una deducción alternativa, directa y rigurosa, que no se presenta comúnmente por considerarse muy complicada, se basa en criterios generales aplicables a cualquier forma diferencial lineal. Para utilizar directamente estos criterios es conveniente emplear el enunciado de Carathéodory [1] del segundo principio de la termodinámica, en lugar del enunciado de Clausius o el de Kelvin-Planck, que son más ampliamente conocidos.

En este artículo se revisan algunas propiedades de las formas diferenciales lineales que son útiles en la termodinámica, recalcando las implicaciones de los dos primeros principios de la termodinámica sobre las formas diferenciales de trabajo y de calor. En la Sec. 2 se presentan algunos conceptos básicos, haciendo énfasis en el enunciado de Carathéodory del segundo principio de la termodinámica. En la Sec. 3 se derivan condiciones para que una forma diferencial lineal en cualquier número de variables sea integrable, presentándose un criterio debido básicamente a Clairaut y d'Alembert, así como el criterio dado por el teorema de Carathéodory, el cual es particularmente útil en relación con el segundo principio de la termodinámica. Algunas demostraciones alternativas de estos resultados (aunque algunas de ellas menos generales o incompletas) pueden hallarse en las Refs. [2],[3] y las referencias citadas allí. En la Sec. 4 se aplica el teorema de Carathéodory para demostrar la existencia de la entropía y de la temperatura absoluta. Una derivación alternativa, basada también en las formas diferenciales, que no hace uso explícito del teorema de Carathéodory puede hallarse en la Ref. [4]. A lo largo de este artículo se emplea la expresión bien conocida para la diferencial de una función de varias variables, sin tratar de definir en una manera rigurosa el significado de la diferencial de una función o el de una forma diferencial. Sin embargo, las relaciones que se obtienen aquí son igualmente válidas ya sea que las formas diferenciales se interpreten en una forma rigurosa o en la forma habitual como cantidades "infinitesimales". (Un tratamiento riguroso de las formas diferenciales puede hallarse en las Refs. [5], [6].) Es conveniente que el lector esté familiarizado con los conceptos básicos de la termodinámica clásica como se presentan, por ejemplo, en las Refs. [4], [7].

2. Las formas diferenciales lineales en la termodinámica

En la termodinámica clásica aparecen frecuentemente expresiones de la forma $L\,dM + N\,dP + \cdots$, donde $L, M, N, P, \ldots$, son funciones de valores reales (variables de estado); tales expresiones reciben el nombre de formas pfaffianas, formas diferenciales lineales o 1–formas. Una forma diferencial lineal $\alpha = L\,dM + N\,dP + \cdots$ es *exacta* si existe alguna función f tal que $\alpha = df$. Cuando la función f no está definida globalmente sino sólo en alguna región, donde $\alpha = df$, se dice que α es localmente exacta. Las funciones $M, P, \ldots$, cuyas diferenciales aparecen en la expresión de α, no necesitan ser independientes entre sí; por ejemplo, $\alpha = M\,dN + N\,dM$ es exacta (igual a $d(MN)$) sin importar si M y N son independientes o no. La forma diferencial α es *integrable* si es proporcional a una forma diferencial exacta; es decir, si existen funciones f y g tales que $\alpha = g\,df$. Equivalentemente, α es integrable si existe alguna función (llamada factor de integración) que multiplicada por α produzca una forma diferencial exacta. Si $\alpha = g\,df$ entonces $1/g$ es un factor de integración para α. Cuando las funciones f y g tales que $\alpha = g\,df$ no están definidas globalmente, se dice que α es localmente integrable.

Si se impone alguna restricción sobre las variables que aparecen en una forma diferencial lineal, ésta puede convertirse en exacta o en integrable. (En cambio, una forma que sea exacta o integrable sigue siéndolo después de imponer cualquier restricción.) Por ejemplo, el trabajo efectuado sobre un fluido al variar su volumen cuasiestáticamente se obtiene integrando la forma diferencial lineal $\tau = -P\,dV$ a lo largo de la curva correspondiente al proceso seguido, donde P y V son la presión y el volumen del fluido, respectivamente. Claramente, la forma $-P dV$ es integrable pero no es exacta. Sin embargo, restringiéndose a un proceso a presión constante la forma $-P\,dV$ se vuelve exacta: $-P\,dV = d(-PV)$.

De hecho, para cualquier proceso en el cual P dependa sólo de V, la forma $-P\,dV$ se vuelve exacta: $-P\,dV = df$ con $f = -\int P(V)\,dV +$ const.

Precisamente, el primer principio de la termodinámica implica que, restringida a procesos reversibles *adiabáticos*, la forma diferencial del trabajo efectuado sobre el sistema, τ, sea exacta. Por supuesto que, en general, τ puede tener una expresión distinta a $-P\,dV$; la expresión específica de τ adecuada para cada sistema termodinámico se obtiene a partir de que el trabajo realizado sobre el sistema en un proceso cuasiestático sea igual a la integral de τ a lo largo de la curva seguida en el proceso (si el proceso no es cuasiestático no hay curva sobre la cual integrar). En una forma más detallada, el primer principio de la termodinámica establece que si es posible llevar un sistema de un estado de equilibrio A a otro estado de equilibrio B mediante procesos adiabáticos (reversibles o no), el trabajo efectuado es independiente del proceso seguido siempre y cuando éste sea adiabático. Se puede entonces definir la energía interna del sistema, U, mediante la relación

$$U(B) - U(A) = W_{A \to B(\mathrm{ad})}, \tag{1}$$

donde $W_{A\to B(\mathrm{ad})}$ es el trabajo hecho sobre el sistema para llevarlo del estado A al B adiabáticamente. En el caso de un proceso cuasiestático $W_{A\to B} = \int_A^B \tau$; luego, usando que $U(B) - U(A) = \int_A^B dU$, de la Ec. (1) se sigue que

$$\tau_{\mathrm{ad}} = dU, \tag{2}$$

donde τ_{ad} es la forma diferencial de trabajo restringida a procesos adiabáticos.

Vale la pena recalcar que para poder definir la energía interna mediante la Ec. (1) en todo el conjunto de estados de equilibrio de un sistema termodinámico, es necesario considerar procesos adiabáticos irreversibles, ya que existen estados a los que no se puede llevar el sistema mediante procesos adiabáticos reversibles a partir de un estado inicial dado. Esta imposibilidad es parte del enunciado de Carathéodory del segundo principio de la termodinámica; el enunciado de Carathéodory establece que: en cualquier vecindad de un estado de equilibrio existen estados inaccesibles por medio de procesos adiabáticos reversibles o irreversibles [1-4,8].

El calor absorbido por un sistema termodinámico en un proceso arbitrario (reversible o no) que lleve de un estado de equilibrio A a otro estado de equilibrio B, está dado por

$$Q_{A\to B} \equiv U(B) - U(A) - W_{A\to B}. \tag{3}$$

Definiendo la forma diferencial de calor

$$\kappa \equiv dU - \tau, \tag{4}$$

de la Ec. (3) se sigue que para un proceso cuasiestático $Q_{A\to B} = \int_A^B (dU - \tau) = \int_A^B \kappa$.

El segundo principio de la termodinámica implica que κ es integrable. En la mayoría de los textos de termodinámica este hecho se demuestra partiendo de algunas propiedades de las máquinas térmicas, que se deducen del enunciado de Clausius o del de Kelvin-Planck del segundo principio de la termodinámica. Alternativamente, la integrabilidad de κ puede demostrarse en una forma directa empleando algunos resultados generales acerca de las formas diferenciales lineales. En este método alternativo resulta más adecuado el enunciado de Carathéodory que el de Clausius o el de Kelvin-Planck, aunque los tres enunciados son equivalentes entre sí. Dicha equivalencia significa que cualquiera de estos tres enunciados puede tomarse como fundamental y que los dos restantes son entonces consecuencias del primero. En vista de lo anterior, es un tanto arbitrario decir que, en la demostración de la integrabilidad de κ, "es posible prescindir por completo del propio postulado" (de Carathéodory) (Ref. [4], p. 176).

Si se parte del enunciado de Kelvin-Planck (el cual, como se demuestra en la mayoría de los textos de termodinámica, es equivalente al de Clausius) puede verse que, efectivamente, en cualquier vecindad de un estado de equilibrio existen estados inaccesibles por medio de procesos adiabáticos. Considerando un proceso en el que un sistema pase de un estado A a otro estado B absorbiendo únicamente alguna cantidad de calor $Q(W_{A\to B} = 0)$, entonces no es posible ir de B a A adiabáticamente porque si lo fuera se podría regresar a A completándose un ciclo en el que se absorbe una cantidad total de calor Q que se convertiría íntegramente en trabajo, puesto que en cualquier proceso cíclico $Q = -W$ [cf. Ec. (3)], lo que contradiría el enunciado de Kelvin-Planck.

3. Criterios de integrabilidad de formas diferenciales lineales

En esta sección se presentan condiciones necesarias y suficientes para que una forma diferencial lineal sea integrable. A lo largo de esta sección, $x^1, x^2, \ldots, x^n$ son n variables independientes entre sí que forman un sistema de coordenadas. Por consiguiente, cualquier forma diferencial lineal α puede ser expresada como $\alpha = a_i\, dx^i$, donde $a_1, a_2, \ldots, a_n$ son n funciones de las coordenadas y, al igual que en el resto de esta sección, hay suma implícita sobre cada índice que aparece repetido.

Si $\alpha = a_i dx^i$ es integrable, entonces, por definición, existen funciones f y g tales que $\alpha = g\, df$. Desarrollando df en la forma

$$df = (\partial_i f) dx^i,$$

donde $\partial_i \equiv \partial/\partial x^i$, de la igualdad $\alpha = a_i dx^i = g\, df = g(\partial_i f) dx^i$, usando la independencia lineal de las dx^i, resulta que

$$a_i = g \partial_i f \tag{5}$$

o, equivalentemente, $\partial_i f = g^{-1} a_i$. Luego, $\partial_j \partial_i f = g^{-1} \partial_j a_i + (\partial_j g^{-1}) a_i$ y de la igualdad $\partial_j \partial_i f = \partial_i \partial_j f$ se obtiene la condición

$$\partial_i a_j - \partial_j a_i = g(\partial_j g^{-1}) a_i - g(\partial_i g^{-1}) a_j. \tag{6}$$

Puesto que para una forma diferencial lineal dada sólo se conocen sus coeficientes, es conveniente establecer una condición equivalente a la Ec. (6) que no contenga a la función g. Multiplicando por a_k ambos lados de la Ec. (6) y sumando cíclicamente se halla que

$a_i(\partial_j a_k - \partial_k a_j) + a_j(\partial_k a_i - \partial_i a_k) + a_k(\partial_i a_j - \partial_j a_i) = 0$. Por consiguiente, definiendo las funciones

$$c_{ijk} \equiv a_i(\partial_j a_k - \partial_k a_j) + a_j(\partial_k a_i - \partial_i a_k) + a_k(\partial_i a_j - \partial_j a_i), \tag{7}$$

se concluye que si $\alpha = a_i dx^i$ es integrable, entonces $c_{ijk} = 0$. Resulta que, recíprocamente, si $c_{ijk} = 0$, entonces α es integrable (al menos localmente). Antes de demostrar esta afirmación es conveniente notar que si $x'^1, x'^2, \ldots, x'^n$ es un segundo sistema de coordenadas y si

$$c'_{ijk} \equiv a'_i(\partial'_j a'_k - \partial'_k a'_j) + a'_j(\partial'_k a'_i - \partial'_i a'_k) + a'_k(\partial'_i a'_j - \partial'_j a'_i), \tag{8}$$

[cf. Ec. (7)], donde $\partial'_i \equiv \partial/\partial x'^i$ y las a'_i son las componentes de α respecto a las dx'^i, es decir

$$\alpha = a'_i \, dx'^i, \tag{9}$$

entonces las c'_{ijk} son cero si y sólo si las c_{ijk} son cero. En efecto, usando que $dx^j = \dfrac{\partial x^j}{\partial x'^i} dx'^i$, se tiene: $\alpha = a_j dx^j = a_j \dfrac{\partial x^j}{\partial x'^i} dx'^i$ y comparando con la Ec. (9) se deduce que

$$a'_i = \frac{\partial x^j}{\partial x'^i} a_j. \tag{10}$$

Sustituyendo la Ec. (10) en la Ec. (8) y usando la regla de la cadena, un cálculo directo da

$$c'_{ijk} = \frac{\partial x^m}{\partial x'^i} \frac{\partial x^r}{\partial x'^j} \frac{\partial x^s}{\partial x'^k} c_{mrs}, \tag{11}$$

la cual muestra que si las c_{ijk} valen cero en un sistema de coordenadas, entonces ocurre lo mismo en cualquier otro sistema de coordenadas.

Lema. Sea $\alpha = a_i dx^i$ una forma diferencial lineal en n variables. Si las funciones c_{ijk} definidas por la Ec. (7) valen cero, entonces α es (localmente) integrable.

Demostración. Procediendo por inducción sobre el número de variables independientes (n), en el caso $n = 1$ se tiene simplemente $\alpha = a_1 dx^1$ que es integrable (e incluso es exacta). Suponiendo ahora que $n > 1$, al hacer $x^n = \text{const.}$ se tiene $dx^n = 0$, con lo que la forma α se reduce a $\tilde{\alpha} \equiv \sum_{i=1}^{n-1} a_i dx^i$, que es una forma diferencial lineal en $n-1$ variables, cuyos coeficientes $a_1, a_2, \ldots, a_{n-1}$, dependen paramétricamente de x^n. Las condiciones $c_{ijk} = 0$ siguen siendo válidas si en ellas se sustituye $x^n = \text{const.}$, por lo que los coeficientes de $\tilde{\alpha}$ satisfacen las condiciones $c_{ijk} = 0$ con i, j, k tomando cualesquier valores desde 1 hasta $n-1$. Luego, $\tilde{\alpha}$ satisface las hipótesis del lema, así que suponiendo que éste se cumple para $n-1$ variables $\tilde{\alpha}$ es integrable: $\tilde{\alpha} = f\,dy$, donde las funciones f e y dependen paramétricamente de x^n, con dy entendida como $\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial y}{\partial x^i} dx^i$. De la definición de $\tilde{\alpha}$ se sigue entonces que $\alpha = f\,dy + g\,dx^n$, donde g es alguna función.

Si x^n e y son dependientes entre sí, por ejemplo $y = y(n^n)$, entonces

$$dy = \frac{dy}{dx^n} dx^n \quad \text{y} \quad \alpha = f\,dy + g\,dx^n = \left(f\frac{dy}{dx^n} + g \right) dx^n,$$

lo que muestra que α es integrable. Si, por el contrario, x^n e y son independientes entre sí, entonces se pueden hallar $n-2$ funciones $x'^1, x'^2, \ldots, x'^{n-2}$, que junto con x^n e y formen un sistema de coordenadas. Respecto a este nuevo sistema de coordenadas, $\alpha = f dy + g dx^n$ no contiene términos en $dx'^1, dx'^2, \ldots, dx'^{n-2}$ (aunque las funciones f y g pueden depender de $x'^1, x'^2, \ldots, x'^{n-2}$ así como de x^n e y) por lo que de las condiciones $c'_{ijk} = 0$ tomando en cuenta que $a'_1 = a'_2 = \cdots = a'_{n-2} = 0$, resulta $f\partial'_i g - g\partial'_i f = 0$, con $i = 1, 2, \ldots, n-2$; lo que (suponiendo $f \neq 0$) equivale a $\partial'_i h = 0$, donde $h \equiv g/f$. Así que h depende sólo de x^n e $y : h = h(x^n, y)$.

Dada una función de dos variables $h(x^n, y)$ bien comportada, la solución de la ecuación diferencial

$$\frac{dy}{dx^n} = -h(x^n, y), \tag{12}$$

puede expresarse (localmente) en la forma $F(x^n, y) = \text{const.}$, donde F es alguna función de dos variables; esto significa (y equivale a) que

$$dy + h\,dx^n = \mu\,dF, \tag{13}$$

donde μ es alguna función. (Como un ejemplo sencillo, si $h(x^n, y) = x^n y$, separando variables la Ec. (12) lleva a $d[\ln y + \frac{1}{2}(x^n)^2] = 0$, por lo que la solución de dicha ecuación está dada por $F(x^n, y) \equiv \ln y + \frac{1}{2}(x^n)^2 = \text{const}$. Luego, $dF = \frac{dy}{y} + x^n\,dx^n = y^{-1}(dy + h\,dx^n)$, que tiene la forma (13) con $\mu = y$.) Recordando que $\alpha = f\,dy + g\,dx^n = f(dy + h\,dx^n)$, de la Ec. (13) se obtiene finalmente $\alpha = f\mu\,dF$, concluyéndose así que α es integrable.

Puede notarse que las funciones c_{ijk} definidas por la Ec. (7) son totalmente antisimétrica en sus tres índices; es decir, cambian de signo bajo cualquier trasposición de sus índices y, por consiguiente, valen cero si dos índices tienen el mismo valor. Se deduce entonces que, en general, el número de componentes c_{ijk} independientes es igual al coeficiente binomial $\binom{n}{3}$. De acuerdo con lo anterior, en el caso en que sólo se tienen dos variables independientes ($n = 2$) todas las c_{ijk} son idénticamente cero, por lo que cualquier forma diferencial lineal en dos variables es localmente integrable (de hecho, la Ec. (13) muestra directamente este resultado). En el caso $n = 3$ todas las c_{ijk} son múltiplos de c_{123}, la cual, como se ve de la Ec. (7), equivale a $\mathbf{A} \cdot \nabla \times \mathbf{A}$ con $\mathbf{A} \equiv (a_1, a_2, a_3)$, calculando el rotacional como si las coordenadas x^i fueran cartesianas; así que $\alpha = a_1 dx^1 + a_2 dx^2 + a_3 dx^3$ es integrable si y sólo si $\mathbf{A} \cdot \nabla \times \mathbf{A} = 0$.

El criterio dado por el lema anterior es útil cuando α se conoce explícitamente en términos de algún sistema de coordenadas; sin embargo, en relación con el segundo principio de la termodinámica es más conveniente el criterio dado por el siguiente teorema.

Teorema de Caratheodory. Si en toda vecindad de un punto arbitrario existen puntos inaccesibles a lo largo de curvas para las que $\alpha = 0$, entonces α es localmente integrable.

Demostración. Las ecuaciones $x^i = f^i(t)$ son las ecuaciones paramétricas de una curva sobre la cual $\alpha = a_i(x^j)dx^i$ se anula si

$$a_i(f^j(t))\dot{f}^i(t) = 0, \tag{14}$$

donde $\dot{f}^i \equiv df^i/dt$. Sea p un punto por el cual pasa esta curva para algún valor $t = t_0$ y sean $g^i(t)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ funciones de una sola variable tales que

$$x^i = f^i(t) + sg^i(t) \tag{15}$$

sean ecuaciones paramétricas de una curva sobre la cual también α se anule y que pase por el punto p en $t = t_0$, para todo valor de s suficientemente pequeño. Esto equivale a que

$$a_i(f^j(t) + sg^j(t))[\dot{f}^i(t) + s\dot{g}^i(t)] = 0 \tag{16}$$

[cf. Ec. (14)] y

$$g^i(t_0) = 0. \tag{17}$$

Derivando la Ec. (16) con respecto a s en $s = 0$ y usando la regla de la cadena resulta

$$[(\partial_k a_i)(f^j(t))]g^k(t)\dot{f}^i(t) + a_i(f^j(t))\dot{g}^i(t) = 0. \tag{18}$$

Sea $\lambda(t)$ un "factor de integración" de la Ec. (18); es decir, que el producto de $\lambda(t)$ por el lado izquierdo de la Ec. (18) sea igual a la derivada de $\lambda a_i g^i$:

$$\lambda(t)[(\partial_k a_i)(f^j(t))]g^k(t)\dot{f}^i(t) + \lambda(t)a_i(f^j(t))\dot{g}^i(t) = \frac{d}{dt}[\lambda(t)a_i(f^j(t))g^i(t)]. \tag{19}$$

Desarrollando el lado derecho de esta ecuación se obtiene que $\lambda(t)$ debe satisfacer la ecuación lineal de primer orden

$$\lambda(t)[(\partial_k a_i)(f^j(t)) - (\partial_i a_k)(f^j(t))]\dot{f}^k(t)g^i(t) + \dot{\lambda}(t)a_i(f^j(t))g^i(t) = 0. \tag{20}$$

De las Ecs. (18) y (19) resulta que $\lambda(t)a_i(f^j(t))g^i(t)$ debe ser una constante cuyo valor, de acuerdo con las condiciones (17), es cero

$$\lambda(t)a_i(f^j(t))g^i(t) = 0. \tag{21}$$

Si $\lambda(t) \neq 0$ entonces de la Ec. (21) sigue que

$$a_i(f^j(t))g^i(t) = 0, \tag{22}$$

pero si $\lambda(t) = 0$, entonces $a_i(f^j(t))g^i(t)$ puede ser cualquier función, por lo que eligiendo adecuadamente las funciones $g^i(t)$ es posible hacer que la curva (15) pase por cualquier punto suficientemente cercano a p lo que es contrario a la hipótesis. Luego, necesariamente se cumple la Ec. (22).

Es conveniente ilustrar lo anterior mediante un ejemplo sencillo. Sea $\alpha = x^1\,dx^2 + dx^3$, es decir, $a_2(x^j) = x^1$, $a_3(x^j) = 1$ y las demás a_i son iguales a cero. Un cálculo directo muestra que no todas las c_{ijk} son cero, por lo que α no es integrable. La Ec. (14) es en este caso $f^1(t)\dot{f}^2(t) + \dot{f}^3(t) = 0$ y una solución de ésta es $f^2(t) = \text{const.}$, $f^3(t) = \text{const.}$ y $f^1(t)$ arbitraria. Esta solución corresponde a una línea recta paralela al eje x^1. Tomando, por simplicidad, $f^1(t) = t$ y eligiendo $f^2(t) = f^3(t) = 0$, de tal manera que la recta pase por el origen en $t = t_0 = 0$, la Ec. (18) que determina las funciones $g^i(t)$ es

$$t\dot{g}^2(t) + \dot{g}^3(t) = 0. \tag{23}$$

Puesto que ésta es la única ecuación para las $g^i(t)$ se puede escoger, por ejemplo, $g^2(t) = at + bt^2$ (que satisface la condición (17)) y de las Ecs. (23) y (17) resulta que $g^3(t) = -\frac{1}{2}at^2 - \frac{2}{3}bt^3$, con las demás $g^i(t)$ arbitrarias. Es fácil ver que, escogiendo apropiadamente los valores de las constantes a y b así como las $g^i(t)$ con $i \neq 2,3$ puede hacerse que la curva (15) pase por cualquier punto cercano al origen. La expresión $a_i(f^j(t))g^i(t)$ equivale en este caso a $f^1(t)g^2(t)+g^3(t) = \frac{1}{2}at^2 + \frac{1}{3}bt^3$, que no es idénticamente cero a menos que a y b sean simultáneamente iguales a cero. En cambio, para la forma diferencial $\alpha = x^1dx^2$, que evidentemente es integrable, la Ec. (14) equivale a

$$f^1(t)\dot{f}^2(t) = 0, \tag{24}$$

mientras que la Ec. (18) corresponde a

$$g^1(t)\dot{f}^2(t) + f^1(t)\dot{g}^2(t) = 0. \tag{25}$$

La expresión $I(t) \equiv a_i(f^j(t))g^i(t)$ equivale ahora a $f^1(t)g^2(t)$. Si $f^1(t) = 0$ entonces $I(t) = 0$ y si $f^1(t) \neq 0$, de la Ec. (24) sigue que $\dot{f}^2(t) = 0$, lo que sustituido en la Ec. (25) lleva a $\dot{g}^2(t) = 0$, cuya solución, de acuerdo con la Ec. (17), es $g^2(t) = 0$; así que nuevamente $I(t) = 0$.

Regresando a la demostración del teorema, de las Ecs. (20) y (22) se tiene

$$\left[(\partial_k a_i)(f^j(t)) - (\partial_i a_k)(f^j(t))\right]\dot{f}^k(t)g^i(t) = 0. \tag{26}$$

De esta condición no se puede concluir que las diferencias $\partial_k a_i - \partial_i a_k$ valgan cero debido a que las $\dot{f}^k$ y las g^i no son arbitrarias sino que deben satisfacer las restricciones (14) y (22). Introduciendo dos multiplicadores de Lagrange μ_1, μ_2 y expresándolos en la forma $\mu_1 = -b_i g^i$ y $\mu_2 = -c_i\dot{f}^i$, lo cual siempre es posible escogiendo apropiadamente las b_i y

c_i, al multiplicar la Ec. (14) por μ_1, la Ec. (22) por μ_2 y sumándolas con la Ec. (26) se obtiene

$$(\partial_k a_i - \partial_i a_k - b_i a_k - c_k a_i)\dot{f}^k g^i = 0,$$

donde, para simplificar las expresiones, se han omitido los argumentos de las funciones. En esta última ecuación se puede considerar a las $\dot{f}^k$ y g^i como si fuesen arbitrarias, por lo que $\partial_k a_i - \partial_i a_k = b_i a_k + a_i c_k$. Debido a que el lado izquierdo de esta igualdad es antisimétrico bajo el intercambio de los índices i y k, el lado derecho debe serlo también: $b_i a_k + a_i c_k = -b_k a_i - a_k c_i$, por lo que $b_i a_k + a_i c_k = \frac{1}{2}(b_i a_k + a_i c_k - b_k a_i - a_k c_i) = a_k d_i - a_i d_k$, donde $d_i \equiv \frac{1}{2}(b_i - c_i)$; es decir que

$$\partial_k a_i - \partial_i a_k = a_k d_i - a_i d_k,$$

lo cual, sustituido en la Ec. (7), lleva a que $c_{ijk} = 0$ y por el lema anterior se concluye que α es integrable, al menos localmente.

Como se puede ver fácilmente, la recíproca del teorema de Carathéodory también es válida: si α es integrable entonces $\alpha = g\,df$ y las curvas a lo largo de las que $\alpha = 0$ yacen sobre superficies $f =$ const., las cuales tienen dimensión $n-1$; por lo que todos los puntos que no pertenezcan a la superficie $f =$ const. que contiene a un punto inicial dado son inaccesibles a lo largo de curvas sobre las que $\alpha = 0$.

4. Consecuencias del segundo principio de la termodinámica

En la termodinámica, los procesos adiabáticos reversibles corresponden a curvas sobre las que la forma diferencial de calor κ se anula. Por lo tanto, el enunciado de Carathéodory del segundo principio de la termodinámica implica que en toda vecindad de cualquier estado de equilibrio existen estados inaccesibles a lo largo de curvas sobre las que $\kappa = 0$ y por consiguiente, de acuerdo con el teorema de la sección anterior, κ es integrable

$$\kappa = g\,df. \tag{27}$$

Las funciones g y f que aparecen en la Ec. (27) no están determinadas en forma única, ya que si uno supone que κ se puede expresar también como $\kappa = G\,dF$, comparando con la Ec. (27) resulta que $gdf = GdF$, lo cual significa que f y F son dependientes entre sí; es decir que f depende sólo de F o viceversa. Por lo tanto,

$$g\,df = G\left(\frac{dF}{df}\right) df,$$

de donde sigue que $G = g/(dF/df)$.

Sin embargo, tratándose de la forma diferencial de calor, el factor g puede escogerse de tal manera que sea función solamente de la temperatura y la función f corresponde entonces a la entropía. En la demostración estándar de este hecho [4,8] se considera además del sistema termodinámico de interés un segundo sistema en equilibrio térmico con el primero, es decir, tal que ambos sistemas tengan la misma temperatura empírica θ. Denotando las variables correspondientes al segundo sistema mediante símbolos primados y mediante símbolos doblemente primados las variables correspondientes al sistema compuesto, debido a que el calor absorbido por el sistema compuesto es igual a la suma del calor absorbido por el primero más el calor absorbido por el segundo, resulta que $\kappa'' = \kappa + \kappa'$ o, equivalentemente,

$$g''\,df'' = g\,df + g'\,df'. \tag{28}$$

Escogiendo algunas variables $x^1, x^2, \ldots, x^{n-2}$ que junto con f y la temperatura empírica θ formen un sistema de coordenadas para los estados de equilibrio del primer sistema y $x'^1, x'^2, \ldots, x'^{m-2}$ que junto con f' y θ (que es común para ambos sistemas) formen un sistema de coordenadas para el segundo sistema, entonces $x^1, x^2, \ldots, x^{n-2}, x'^1, x'^2, \ldots, x'^{m-2}, f, f'$ y θ forman un sistema de coordenadas para el sistema compuesto; por lo tanto g'' y f'' deben ser expresables como funciones de estas $n + m - 1$ coordenadas, mientras que g y g' deben ser expresables como funciones de $x^1, x^2, \ldots, x^{n-2}, f, \theta$ y de $x'^1, x'^2, \ldots, x'^{m-2}, f', \theta$, respectivamente. La Ec. (28) implica que f'' depende sólo de f y f': $f'' = f''(f, f')$ y que

$$\frac{g}{g''} = \frac{\partial f''}{\partial f}, \quad \frac{g'}{g''} = \frac{\partial f''}{\partial f'},$$

por consiguiente

$$g'' = \frac{g}{(\partial f''/\partial f)}, \quad g'' = \frac{g'}{(\partial f''/\partial f')}. \tag{29}$$

El lado derecho de la primera de estas ecuaciones no depende de $x'^1, x'^2, \ldots, x'^{m-2}$, mientras que el lado derecho de la segunda no depende de $x^1, x^2, \ldots, x^{n-2}$, por lo que g'' depende sólo de θ, f y f'. De las Ecs. (29) sigue entonces que $g = g(\theta, f)$ y $g' = g'(\theta, f')$ y además

$$g(\theta, f) = g'(\theta, f')\frac{(\partial f''/\partial f)}{(\partial f''/\partial f')}. \tag{30}$$

Puesto que el lado izquierdo de la Ec. (30) no depende de f', el producto que aparece en el lado derecho debe ser independiente de f' por lo que su valor no cambia al sustituir f' por algún valor constante f'_0, así que

$$g(\theta, f) = g'(\theta, f'_0)\left[\frac{(\partial f''/\partial f)}{(\partial f''/\partial f')}\right]\bigg|_{f'=f'_0} = T(\theta)\phi(f),$$

donde $T(\theta) \equiv g'(\theta, f'_0)$ depende sólo de la temperatura y

$$\phi(f) \equiv \left[\frac{(\partial f''/\partial f)}{(\partial f''/\partial f')}\right]\bigg|_{f'=f'_0}$$

depende sólo de f. De la Ec. (27) se obtiene entonces que

$$\kappa = g\, df = T\phi(f)\, df = T\, dS, \tag{31}$$

donde $S = \int \phi(f)\, df + \text{const.}$ es la entropía del sistema de interés.

Usando la Ec. (30) se obtiene entonces $g'(\theta, f') = g(\theta, f)[(\partial f''/\partial f')/(\partial f''/\partial f)] = T(\theta)\phi(f)[(\partial f''/\partial f')/(\partial f''/\partial f)] \equiv T(\theta)\phi'(f')$ y por lo tanto, $\kappa' = g'\, df' = T(\theta)\phi'(f')df' \equiv T\, dS'$, con la misma función $T(\theta)$ que aparece en la Ec. (31). Esto significa que T define una escala universal de temperaturas y que, para cualquier sistema termodinámico, $1/T$ es un factor de integración para la forma diferencial de calor. La función T está determinada en forma única excepto por una constante multiplicativa.

De la Ec. (31) se deduce que los procesos adiabáticos reversibles son aquellos procesos reversibles en los que la entropía no varía y corresponden por tanto a curvas sobre alguna superficie $S = \text{const.}$ Por otra parte, en los procesos adiabáticos irreversibles la entropía puede cambiar pero, de acuerdo con el enunciado de Carathéodory, no es posible que en unos procesos adiabáticos irreversibles la entropía aumente y en otros disminuya porque de otra manera se podría llevar el sistema mediante procesos adiabáticos a cualquier estado en alguna vecindad del estado inicial. De hecho, suponiendo que (como es usual) T sea positiva, resulta que la entropía no puede disminuir en un proceso adiabático ya que, por ejemplo, cuando un sistema a una temperatura T_1 se pone en contacto con otro sistema a temperatura T_2 mayor que T_1, ocurre un proceso irreversible en el cual se transfiere una cantidad de calor $Q > 0$ del segundo sistema al primero con lo que la entropía del sistema compuesto (para el cual el proceso es adibático) aumenta, como puede verse fácilmente.

Si la forma diferencial de trabajo para un sistema termodinámico tiene la forma $\tau = X dY$ (en cuyo caso se dice que el sistema es simple) entonces, a partir de la igualdad

$$T\, dS = dU - \tau, \tag{32}$$

la cual se obtiene combinando las Ecs. (4) y (31), se deduce que sólo existen dos variables independientes ya que si se supone, por ejemplo, que X, Y y T son independientes entre sí, de la Ec. (32) se tiene

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial X}dX + \frac{\partial S}{\partial Y}dY + \frac{\partial S}{\partial T}dT\right) = \frac{\partial U}{\partial X}dX + \frac{\partial U}{\partial Y}dY + \frac{\partial U}{\partial T}dT - X\, dY$$

y por consiguiente

$$\frac{\partial U}{\partial X} = T\frac{\partial S}{\partial X}, \quad \frac{\partial U}{\partial Y} = T\frac{\partial S}{\partial Y} + X, \quad \frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}.$$

De la igualdad $\dfrac{\partial^2 U}{\partial X \partial Y} = \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y \partial X}$ se obtiene entonces $T\dfrac{\partial^2 S}{\partial X \partial Y} + 1 = T\dfrac{\partial^2 S}{\partial Y \partial X}$, lo cual es una contradicción. En forma análoga se puede ver que tres variables cualesquiera que se escojan del conjunto T, S, U, X, Y, son dependientes entre sí. Similarmente, de la Ec. (32) se deduce que si la forma diferencial de trabajo está dada por $\tau = X_1\, dY_1 + \cdots + X_m\, dY_m$, donde $Y_1, \ldots, Y_m$ son variables independientes entre sí, entonces el sistema posee $m+1$ variables independientes. Este hecho se enuncia explícitamente sólo en algunos textos de termodinámica, donde se presenta como un postulado; sin embargo, como se ha señalado arriba, es una consecuencia del segundo principio de la termodinámica.

Otra aplicación de los resultados de la Sec. 3 se encuentra en la mecánica clásica para aquellos sistemas mecánicos cuyas coordenadas obedecen una ecuación de ligadura expresable en la forma $\alpha = 0$, donde α es alguna forma diferencial lineal que involucra las coordenadas q^i y posiblemente el tiempo. Si α es integrable, es decir, si $\alpha = g\,df$, la condición $\alpha = 0$ equivale a $f(q^i, t) = \text{const.}$, por lo que la ligadura es holónoma (véase por ejemplo, la Ref. [9]). Así, los criterios dados en la Sec. 3 permiten determinar si una ecuación de ligadura $\alpha = 0$ es holónoma o no. En este contexto, el teorema de Carathéodory y su recíproco pueden enunciarse en la siguiente forma: en toda vecindad de cualquier configuración de un sistema mecánico constreñido por una ecuación de ligadura $\alpha = 0$ existen configuraciones inaccesibles si y sólo si la ligadura es holónoma.

En la mecánica clásica también se presentan casos en los que existen simultáneamente varias ecuaciones de ligadura de la forma $\alpha^1 = 0, \alpha^2 = 0, \ldots, \alpha^k = 0$, donde cada α^j es una forma diferencial lineal (considérese, por ejemplo, un cuerpo rígido que rueda sin resbalar sobre alguna superficie). Al sistema definido por $\alpha^1, \alpha^2, \ldots, \alpha^k$ se le llama integrable si existen $k^2 + k$ funciones $g^i_j, f^i (i, j = 1, 2, \ldots, k)$, tales que $\alpha^i = \sum g^i_j df^j$ de tal manera que las ecuaciones $\alpha^i = 0$ equivalen entonces a $f^j = \text{const.}$ En este caso más general, el teorema de Carathéodory también es válido en la forma dada en el párrafo anterior, reemplazando $\alpha = 0$ por $\alpha^1 = 0, \ldots, \alpha^k = 0$ y la demostración es similar a la dada en la Sec. 3.

5. Conclusiones

El método de Carathéodory para demostrar la integrabilidad de κ tiene varias ventajas sobre el método tradicional basado en el estudio de las máquinas térmicas que llevó a Clausius, en el Siglo XIX, a la introducción de la entropía. Dado que las formas diferenciales se aplican en diversos contextos, es conveniente estudiar sus propiedades de una manera general de una vez por todas. A partir de los criterios de integrabilidad de una forma diferencial lineal, se puede ver que la existencia de la entropía y de la temperatura absoluta es consecuencia inmediata del segundo principio de la termodinámica, que no depende de la existencia de ciertas máquinas o procesos, cualquiera que sea el número de variables independientes.

Referencias

1. C. Carathéodory, *Math. Ann.* **67** (1909) 355.
2. I.N. Sneddon, *Elements of partial differential equations*, McGraw-Hill, New York (1957) cap. 1.
3. H.A. Buchdahl, *The concepts of classical thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge (1966).
4. M.W. Zemansky y R.H. Dittman, *Calor y termodinámica*, 6a. Ed., McGraw-Hill, México (1990) cap. 7.

5. L.H. Loomis and S. Sternberg, *Advanced calculus*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1968).
6. Y. Choquet-Bruhat, C. DeWitt-Morette and M. Dillard-Bleick, *Analysis, manifolds and physics*, North-Holland, Amsterdam (1977).
7. L. García-Colín, *Introducción a la termodinámica clásica*, 4a. Ed., Trillas, México (1990); *De la máquina de vapor al cero absoluto*, Fondo de Cultura Económica, México (1986).
8. J. Kestin, *A course in thermodynamics*, Blaisdell, Waltham, Mass. (1966).
9. H. Goldstein, *Classical mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1950).