

FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

JULIÁN GARRIDO GARRIDO

Facultad de Ciencias

Departamento de Filosofía

Universidad de Granada

1. *Introducción*

La formulación axiomática de teorías físicas es una línea de investigación poco desarrollada y, desgraciadamente, poco apreciada o conocida entre los físicos. Sin embargo, bastantes confusiones y divergencias o, simplemente, puntos poco claros de las exposiciones informales de estas teorías pueden resolverse de modo concluyente en el formato axiomático. Esto, que es cierto en general, es aún más evidente en el caso de teorías afectadas en sus formulaciones usuales de excesiva imprecisión debida, en parte, a la sutileza de la teoría en cuestión y, en parte, a tradiciones de transmisión inapropiadas basadas en presupuestos filosóficos obsoletos.

La Termodinámica Clásica del Equilibrio (TCE) responde en cierto grado a estas características. Más concretamente, muchas exposiciones de esta teoría están influidas por concepciones empiristas y operacionistas que dificultan su interpretación en términos propiamente físicos, es decir, objetivos e independientes del carácter natural o artificial de los sistemas a que refiere, y no subjetivos y cargados del antropocentrismo inherente a operaciones y conceptos "maquinistas".

Los resultados de mi axiomatización de la TCE (Garrido (1983, 1986)), realizada según el método diseñado por Bunge (1967, 1973), permiten exponer de modo pre-

ciso y homogéneo las diferentes versiones del segundo principio y explicitar sus relaciones deductivas. Esta aplicación del enfoque axiomático a una teoría factual puede servir como ejemplo, en la medida en que resulte convincente, de su utilidad para resolver problemas conceptuales internos a las teorías.

El segundo principio es la ley más característica de la TCE y está ligado a su concepto más peculiar, la entropía. Fue precisamente en el curso de la formulación de sucesivas versiones de esta ley donde apareció este nuevo concepto. Aunque es considerada axioma de la teoría, no hay unanimidad sobre cuál de sus versiones debe tomarse como tal. Ello da especial importancia a la cuestión de si todas son equivalentes, si todas son el segundo principio, y, en caso negativo, cuál es la más potente.

2. Expresiones del segundo principio

Sin pretensiones de exhaustividad ni de rigor histórico, aunque sí sistemático, consideraré las siguientes versiones del segundo principio:

(1) Enunciado de Kelvin-Planck (KP): Es imposible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor procedente de un termostato y la conversión de ese calor en trabajo.

(2) Enunciado de Clausius (Cl): Es imposible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo más frío a otro más caliente.

(3) Teorema de Carnot (Ca): El rendimiento de un motor térmico es menor o igual al rendimiento de un motor térmico de Carnot que trabaje entre las mismas temperaturas, y este último es siempre menor que la unidad.

(4) Enunciado de Carathéodory (Cth): En las proximidades de todo estado de equilibrio hay estados de equilibrio inaccesibles adiabáticamente desde él.

(5) Enunciado entrópico clásico (SC): En los procesos termodinámicos se tiene $\Delta S \geq \int dQ/T$, dándose la igualdad cuando el proceso es, además, de equilibrio.

(6) Potencial entropía (PS): De entre todos los estados caracterizados por los mismos valores de U y a_k , la entropía S alcanza el valor máximo en el estado de equilibrio (a_k son las propiedades de sistema aditivas asociadas a los k tipos de trabajo).

(7) Ley del aumento de la entropía (AS): En un sistema aislado la entropía no puede disminuir.

Pueden clasificarse por diferentes criterios estos enunciados.

(a) En relación con la entropía: los tres primeros son preentrópicos pues se formularon antes de que surgiera este concepto. Junto a la versión quinta apareció la entropía. Los enunciados sexto y séptimo son postentrópicos, y también lo es el cuarto, pues, aunque no mencione la entropía, la presupone implícitamente al hacer uso del concepto de estado de equilibrio (estos estados tienen sentido en función de la ley de Gibbs y de la existencia de propiedades que los caracterizan, entre las cuales está la entropía).

(b) En relación con las estrategias generales de formulación de la teoría (método de los ciclos o desarrollos clásicos y método de los potenciales o representaciones gibbsianas): las cinco primeras versiones pueden considerarse clásicas mientras que la sexta es típicamente gibbsiana. En las primeras se trata de procesos; tienen un papel relevante las propiedades de proceso, calor y trabajo; cuatro de ellas expresan imposibilidades y son susceptibles de interpretación antropomórfica del tipo: "es imposible construir o realizar..." En contraste, la sexta es afirmativa, es menos interpretable pragmáticamente, expresa relaciones de las propiedades del sistema entre estados, independientemente de que

sean estados extremos de procesos dados, y, por esta última razón, no contiene las propiedades de proceso. La séptima expresión no está directamente relacionada con ninguna de las dos estrategias. Es la formulación más potente del segundo principio, de la cual se pueden obtener deductivamente, con ayuda de otros axiomas, las restantes, sean clásicas o gibbsianas.

La evidente heterogeneidad de los conceptos que intervienen en la formulación de estos enunciados es la razón principal de la opacidad de sus relaciones lógicas. El árbol deductivo que con ellos puede construirse sólo puede hacerse transparente y preciso cuando todos se expresen utilizando los mismos conceptos. La perspectiva axiomática, al considerar la teoría de modo global y sistemático, permite realizar la traducción homogénea, previa al análisis comparativo lógico. El primer paso es la exposición ordenada de los conceptos de la teoría presupuestos por estas leyes.

3. Conceptos básicos de la Termodinámica Clásica del Equilibrio

En el dominio de referencia de las leyes de la TCE aparecen los conceptos primitivos: sistema σ , suma física $\dot{}$, tiempo τ , simultaneidad o anterioridad \leq e instantes de equilibrio de un sistema $\tau'(\sigma)$.

Las propiedades físicas primitivas son temperatura T , entropía S , energía interna U , k pares de variables generalizadas a_k, A_k (como volumen y presión, número de moles y potencial químico, etc.), energía transmitida en forma de calor Q y energías transmitidas en forma de k tipos de trabajo W_k (trabajo mecánico, trabajo químico, etc.). Por simplicidad consideraré en el resto del artículo sólo un par de variables generalizadas a, A , y un tipo de trabajo W , es decir, consideraré $k = 1$ (una comprensión intuitiva puede adquirirse fácilmente leyendo, siempre

que aparezcan, a como volumen, A como presión y W como trabajo mecánico).

A partir de estos conceptos primitivos pueden definirse las restantes ideas físicas que intervienen en las versiones del segundo principio.

Los sistemas termodinámicos σ son cuerpos susceptibles de estar en algún momento en equilibrio termodinámico. Un sistema compuesto es la suma física $+$ de algunos de estos cuerpos que, en relación con el que componen, se denominan subsistemas. El conjunto de instantes τ y la relación anterior o simultánea \leq entre pares de instantes permiten definir intervalos temporales $[t_i, t_f]$.

Para cada sistema σ hay un subconjunto de τ constituido por el conjunto de instantes en que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico $\tau'(\sigma) \subset \tau$. De los restantes instantes en que el sistema se encuentra fuera del equilibrio la TCE tiene poco que decir, pero hay una importante excepción: cuando un sistema no se encuentra en equilibrio pero sus subsistemas sí lo están, el sistema posee unas características que lo hacen termodinámicamente importante. A estas situaciones las he denominado pseudoequilibrio. A cada sistema σ le corresponde por tanto otro subconjunto de τ , el conjunto de sus instantes de pseudoequilibrio $\tau''(\sigma) \subset \tau$. En estas situaciones especiales los subsistemas están en equilibrio, pero no en equilibrio mutuo total, y esto es posible cuando entre ellos hay paredes internas restrictivas a todas o a algunas de las formas de intercambiarse la energía. En estos casos se dice que el sistema tiene ligaduras internas. Al conjunto de instantes en que cada sistema está indistintamente en equilibrio o pseudoequilibrio lo designaré $\tau^*(\sigma) = \tau'(\sigma) \cup \tau''(\sigma)$.

T , S , U , a y A , son características de los sistemas termodinámicos en determinados instantes; pueden de-

nominarsen propiedades de sistema y escribirse con el dominio de referencia (σt). De modo más concreto, los sistemas poseen estas propiedades en todos los instantes de equilibrio. Pero además, las propiedades U , S y a , por ser aditivas, están también definidas en los instantes de pseudoequilibrio (sus valores en el sistema en pseudoequilibrio son iguales a las sumas de sus valores en los subsistemas, que están en equilibrio). Por otro lado, las propiedades T y A , por ser intensivas, existen sólo en algunos casos de pseudoequilibrio: en aquellos en que los subsistemas tienen todos la misma T o la misma A (es decir, cuando los subsistemas, que no están en equilibrio mutuo total, están en equilibrio mutuo parcial). Como se ve, el concepto de pseudoequilibrio tiene importancia por aparecer en el dominio de existencia de las propiedades primitivas.

La ley de Gibbs ($dU = TdS + Ad_a$), consecuencia directa del primer principio ($\Delta U = Q + W$), la ley del calor ($dQ = TdS$) y la ley del trabajo ($dW = Ad_a$), permite afirmar que bastan dos propiedades de sistema (en general $k+1$) para determinar las tres restantes (en general $k+2$) en los instantes de equilibrio. Gracias a esta ley en la TCE se pueden caracterizar de modo completo los estados de equilibrio $E'(\sigma t)$. En contraste, los estados de no equilibrio no están plenamente determinados en la teoría.

Procesos termodinámicos son los acaecidos a un sistema entre dos instantes de equilibrio (en ellos se puede considerar el incremento de las propiedades de sistema). Cuando los estados de equilibrio inicial y final son iguales, el proceso es termodinámico cíclico (en ellos el incremento de las propiedades de sistema es cero).

Procesos de equilibrio (también denominados cuasi-estáticos) son los acaecidos a un sistema que se mantiene en todo momento en equilibrio sin que haya efectos di-

sipativos internos (en ellos las propiedades de sistema están definidas en todo el intervalo temporal y son diferenciables). Es un caso particular de proceso termodinámico; existen también, análogamente, procesos de equilibrio cíclicos.

Como las propiedades de sistema están también definidas en estados de pseudoequilibrio, los procesos más generales en los que pueden considerarse incrementos suyos son aquellos acaecidos a un sistema entre instantes extremos de equilibrio o pseudoequilibrio, indistintamente. A estos procesos, que tienen como caso particular los procesos termodinámicos, los denomino procesos térmicos. Como muestra de la importancia de estos procesos, pese a su no definición explícita en las formulaciones usuales, baste recordar la conocida frase de Callen (1960): *"the basic problem of thermodynamics is the determination of the equilibrium state that eventually results after the removal of internal constraints in a closed composite system"*. En los términos que se acaban de introducir, Callen se está refiriendo a un proceso en un sistema aislado entre un instante de pseudoequilibrio y otro de equilibrio, es decir, está hablando de un proceso térmico.

Q y W son características de procesos acaecidos a sistemas termodinámicos en su interacción con otros sistemas durante un intervalo temporal; por ello pueden denominarse propiedades de proceso y escribirse con el dominio de referencia $(\sigma_i, \sigma_j; [t_i, t_f])$. Como convención, el primer sistema σ_i es el que recibe la energía y el segundo σ_j el que la envía. La aditividad de las propiedades de proceso permite demostrar que el calor (o el trabajo) recibido por un sistema de otro, es igual y de signo contrario al transmitido, es decir: $Q(\sigma_i, \sigma_j; [t_i, t_f]) = -Q(\sigma_j, \sigma_i; [t_i, t_f])$, y esto ya no es convención, sino consecuencia del carácter aditivo.

Un sistema está aislado en un intervalo temporal si durante él no intercambia energía en forma de calor ni de trabajo con ningún sistema exterior. El medio σ_m de un sistema σ en un intervalo temporal es el conjunto de sistemas tal que $\sigma + \sigma_m$ está aislado en ese intervalo. El medio es en general un conjunto de 1 sistemas σ_{m1} , que pueden denominarse ambientes. Pueden distinguirse ambientes de calor σ_{m1}^0 y ambientes de trabajo (de tipo k) σ_{m1}^k , según intercambien uno u otro tipo de energía. Focos son ambientes que se mantienen en todo momento en equilibrio y pueden ser focos de calor o focos de trabajo. Cuando un foco de calor, además de mantenerse en equilibrio mientras intercambia la energía, se encuentra siempre a la misma temperatura, se denomina termostato.

En un proceso dado, calor total (análogo para el trabajo) es el intercambiado por el sistema con su medio durante el intervalo temporal en que acaece el proceso $Q(\sigma\sigma_m[t_i;t_f])$. En virtud de la aditividad, el calor total es igual a la suma de los calores intercambiados por el sistema con los diferentes ambientes que constituyen el medio en ese intervalo: $Q(\sigma\sigma_m[t_i;t_f]) = \sum_1 Q(\sigma\sigma_{m1}[t_i;t_f])$.

Las denominadas "máquinas térmicas" de las versiones clásicas del segundo principio son en realidad, en los términos teóricos que se acaban de introducir, procesos térmicos especiales. Que tales procesos sean naturales o artificiales, así como que haya máquinas térmicas reales en relación con estos procesos y máquinas térmicas ideales como las reversibles de Carnot (que en consecuencia no son máquinas en absoluto), es irrelevante desde el punto de vista teórico, aunque no sea pragmáticamente irrelevante (la relación entre estos procesos y las máquinas tuvo gran importancia en la génesis de la teoría pero ello no hace de la TCE una rama de la tecno-

logía). Para eliminar connotaciones no físicas denominaré ciclos térmicos a las "máquinas térmicas" de las leyes clásicas de la TCE. Ciclo térmico es un proceso termodinámico cíclico acaecido a un sistema durante un intervalo temporal en el que todos sus ambientes son focos y entre ellos los focos de calor son dos termostatos de diferente temperatura (a veces se supone un solo termostato). Cuando el proceso termodinámico cíclico es además de equilibrio cíclico, el ciclo térmico es un ciclo reversible de Carnot. Se denominan motores a los ciclos térmicos en que el sistema recibe calor del termostato de mayor T , envía calor al de menor T y realiza trabajo sobre el medio. Motor de Carnot es el correspondiente a un ciclo de Carnot. Rendimiento de un motor es el cociente entre el trabajo realizado y el calor recibido por el sistema a lo largo del proceso cíclico.

Con estos conceptos pueden reformularse homogéneamente las diferentes expresiones del segundo principio como paso previo a la construcción de su árbol lógico.

4. Ley del aumento de la entropía

La formulación más potente del segundo principio es también la de expresión más sencilla: la entropía de un sistema aislado no puede disminuir. Sin embargo, dado que en esta teoría la entropía no está caracterizada más que en determinados estados, hay que precisar el ámbito de la ley, en el que debe tener significado físico la variación de entropía.

Exigiendo que los estados sean de equilibrio: "en un sistema aislado entre dos instantes de equilibrio $\Delta S \geq 0$, dándose la igualdad cuando los instantes intermedios también son de equilibrio". Pero en este caso no sucedería nunca la desigualdad pues un sistema aislado en equilibrio se mantiene en equilibrio y, además, en el mismo estado de equilibrio: ¡ni siquiera habría proceso!

Esta circunstancia muestra la necesidad de formular esta ley considerando el dominio de referencia completo de la entropía en esta teoría: sistemas en equilibrio o pseudoequilibrio, es decir, instantes $t_j \in r^*(\sigma) = r'(\sigma) \cup r''(\sigma)$. En estas condiciones:

(AS) En un sistema aislado entre dos instantes de equilibrio o pseudoequilibrio: $\Delta S \geq 0$, dándose la igualdad cuando los instantes intermedios son también de equilibrio o pseudoequilibrio.

(AS) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i, t_f]$ tal que $t_i, t_f \in r^*(\sigma)$: si σ está aislado en $[t_i, t_f]$, entonces: $S(\sigma_{t_f}) - S(\sigma_{t_i}) \geq 0$, dándose = si, además, todo $t_j \in r^*(\sigma)$.

Esta formulación ampliada y precisada de la ley del aumento de la entropía, permite definir con exactitud los procesos reversibles, que se caracterizan por la constancia de la entropía en el sistema aislado total, es decir, por el caso de la igualdad. Un proceso en un sistema aislado es reversible si y sólo si el sistema evoluciona manteniéndose en todo momento en equilibrio o en pseudoequilibrio. El primer caso, antes considerado, es trivial pues el sistema se mantiene en el mismo estado de equilibrio; el "proceso" es reversible, ¡pero no hay nada que revertir! El segundo caso, aunque ideal, es el físicamente interesante: el sistema aislado que evoluciona en pseudoequilibrio equivale a que todos sus subsistemas evolucionen en equilibrio. Ejemplo clásico es cualquier tramo del ciclo reversible de Carnot en el cual el sistema que realiza el ciclo lo hace en el espacio de estados de equilibrio y todos sus ambientes se mantienen igualmente en equilibrio pues son focos de trabajo y termostatos (la suma del sistema activo y sus ambientes constituye el sistema aislado que se mantiene en pseudoequilibrio). Basta que el sistema activo abandone el equilibrio, aun-

que los ambientes sean los mismos, para que el proceso deje de ser reversible.

5. Formulación entrópica clásica

A partir de la ley del aumento de la entropía puede deducirse la formulación entrópica clásica (SC) del segundo principio, que permite a su vez obtener las restantes versiones clásicas, Cl, Ca, KP y Cth. Para esta deducción es preciso considerar, además de la aditividad de S y Q , un axioma adicional, la ley del calor (LQ) que, de modo informal y semiformal, expresa:

(LQ) En los procesos de equilibrio: $S_f - S_i = \int dQ/T$ o bien $Q = \int TdS$.

(LQ) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i t_f]$ tal que todo $t_j \in r'(\sigma)$:

$$S(\sigma t_f) - S(\sigma t_i) = \int \frac{dQ(\sigma \sigma_m [t_i t_j])}{T(\sigma t_j)}$$

o bien

$$Q(\sigma \sigma_m [t_i t_f]) = \int T(\sigma t_j) dS(\sigma t_j).$$

La formulación entrópica clásica, que se va a deducir, es, en términos precisos, informales y semiformales, la siguiente:

(SC) En los procesos termodinámicos acaecidos en un sistema cuyos 1 ambientes están en equilibrio:

$$S_f - S_i \geq \sum_1 \int \frac{dQ_1}{T_1},$$

dándose = cuando el proceso termodinámico es, además, de equilibrio.

(SC) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i, t_f]$ tal que $t_i, t_f \in r'(\sigma)$ y todo

$$t_j \in r'(\sigma_{m1}) : S(\sigma t_f) - S(\sigma t_i) \geq \sum_1 \int \frac{dQ(\sigma \sigma_{m1}[t_i, t_j])}{T(\sigma_{m1} t_j)},$$

dándose = cuando además todo $t_j \in r'(\sigma)$.

La deducción de esta ley parte de AS. El sistema aislado que aparece en la ley de aumento de la entropía es el sistema total σ_T que puede descomponerse en subsistemas. Consideramos el caso particular en que una de estas partes, el sistema σ , evoluciona intercambiando energía con las restantes, 1 sistemas σ_{m1} , que no intercambian energía entre ellas sino exclusivamente con σ : son literalmente ambientes de ese sistema. En definitiva $\sigma_T = \sigma + \sum_1 \sigma_{m1}$. En los instantes extremos todos los sistemas están en equilibrio y σ_T en pseudoequilibrio; esto basta para aplicar AS. Además, para deducir SC, consideramos una restricción más: que en los instantes intermedios los 1 ambientes también están en equilibrio (esto permite aplicarles la ley LQ). En estas condiciones:

(1) por AS:

$$S(\sigma + \sum_1 \sigma_{m1}, t_f) - S(\sigma + \sum_1 \sigma_{m1}, t_i) \geq 0$$

(2) por (1) y aditividad de S :

$$S(\sigma t_f) - S(\sigma t_i) \geq - \sum_1 [S(\sigma_{m1} t_f) - S(\sigma_{m1} t_i)]$$

(3) por LQ para cada ambiente σ_{m1} :

$$S(\sigma_{m1} t_f) - S(\sigma_{m1} t_i) = \int \frac{dQ(\sigma_{m1} \sigma [t_i, t_j])}{T(\sigma_{m1} t_j)}$$

(4) por aditividad de Q :

$$Q(\sigma_{m1}\sigma[t_i;t_j]) = -Q(\sigma\sigma_{m1}[t_i;t_j])$$

(5) por (2), (3) y (4):

$$S(\sigma t_f) - S(\sigma t_i) \geq \sum_1 \int \frac{dQ(\sigma\sigma_{m1}[t_i;t_j])}{T(\sigma_{m1}t_j)}$$

En Garrido (1986) he presentado como axioma la ley SC en lugar de AS. Ello se debe a que en ese momento consideraba que estas expresiones eran equivalentes, pues esta deducción puede realizarse en sentido inverso: a partir de SC, aplicando LQ a los 1 ambientes, aparece una relación entre las entropías del sistema y sus ambientes que en virtud de la aditividad producen la ley AS. Me he percatado después, como he señalado al iniciar la anterior demostración, de que se está considerando un caso particular de AS. En consecuencia, AS es más general que SC y debe tomarse como axioma. Este cambio no tiene gran repercusión en las deducciones, pues casi todas utilizan bien la versión SC (en los desarrollos clásicos), bien la versión PS (en las representaciones gibbsianas). Sin embargo, tiene algunas ventajas: la base axiomática resulta más elegante y sencilla con AS que con SC y la deducción de PS es mucho más simple a partir de AS que a partir de SC.

Es interesante resaltar las diferencias entre LQ y SC pues frecuentemente se formulan como una sola ley. La similitud matemática y la costumbre de no precisar el dominio de referencia, típica del modo informal de exposición de la física, explican la tendencia a fundir ambas leyes en una. Es muy frecuente la siguiente expresión: "En los procesos termodinámicos:

$$S(\sigma t_f) - S(\sigma t_i) \geq \int \frac{dQ(\sigma\sigma_m[t_i;t_j])}{T(\sigma t_j)},$$

dándose = cuando el proceso es, además, de equilibrio.”

La igualdad de esta expresión es LQ pero SC no aparece en absoluto pues no se consideran los 1 ambientes del sistema. Además, la desigualdad (cuando el proceso es termodinámico) no tiene sentido pues en los estados intermedios de no equilibrio el sistema no tiene definida la temperatura que, sin embargo, aparece en el denominador. Esta expresión equívoca en la que se funden las dos leyes no tiene grandes repercusiones, pues cuando se aplica suele interpretarse como LQ o como SC, pero repercute en la oscuridad que rodea, en muchos textos, a los conceptos básicos de la TCE. La relación entre LQ y SC, explicitada en la anterior deducción por medio de AS, puede clarificar esta situación.

6. El segundo principio en la base axiomática de TCE

Tanto AS como LQ son aquí considerados axiomas y ambos resultan necesarios para deducir SC y, a partir de éste, las restantes versiones clásicas del segundo principio. Surge así la posibilidad de considerar que el segundo principio se representa por dos axiomas en lugar de uno. No habría nada escandaloso en semejante conclusión, pues las expectativas informales ante una teoría pueden verse modificadas por los resultados de un análisis axiomático, pero en este caso no es necesario llegar a ella. Todo depende de lo que se entienda por segundo principio. Si se interpreta éste como la ley que revela la asimetría entre calor y trabajo y la correlativa entre entropía y propiedades extensivas ligadas al trabajo, entonces debe considerarse segundo principio únicamente al axioma AS.

La razón es sencilla. Mientras que en la base axiomática hay leyes de trabajo, LW, estrictamente análogas a LQ:

(LW) En los procesos de equilibrio: $a_f - a_i = \int dW/A$ o bien $W = \int A da$

no hay axioma semejante a AS para las propiedades a , ligadas a W . De todos modos existe un axioma muy parecido a AS, la ley de aislamiento y las propiedades extensivas, Aa, que presenta, sin embargo, una diferencia fundamental: no contiene la desigualdad.

(Aa) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i t_f]$ tal que $t_i t_f \in r^*(\sigma)$: si σ está aislado en $[t_i t_f]$, entonces: $a(\sigma t_f) - a(\sigma t_i) = 0$.

Esta ley no suele explicitarse en las presentaciones de la termodinámica. Sin embargo, interviene en las deducciones y no es deducible de los demás axiomas. En consecuencia, debe postularse. Las razones de su olvido son, posiblemente, que trata de propiedades no específicamente termodinámicas y que expresa algo esperado, pero ninguna de ellas justifica la omisión, aunque la hagan comprensible. Los rasgos peculiares de la entropía, la ley AS, resaltan mucho más si se explicitan aquellos frente a los que son no comunes, la ley Aa: mientras que en un sistema aislado (y cerrado, pues en todo momento se están considerando sistemas de masa constante) las propiedades a (al igual que U , pero en este caso por el primer principio) son constantes, S puede aumentar y de hecho aumenta en toda situación no ideal, que es irreversible.

En resumen, en la base axiomática de TCE el segundo principio está representado por la ley AS, que contiene la única diferencia en ella detectable entre S y a , la desigualdad. Esta "pequeña diferencia" se transmite deductivamente desde AS a las restantes expresiones del segundo principio, entre ellas a la formulación SC, que expresa explícitamente la asimetría entre Q y W .

7. Formulaciones preentrópicas clásicas

La reformulación homogénea, en términos de los conceptos básicos de TCE presentados en el apartado 3, de las versiones Kelvin-Planck, Clausius y Carnot del segundo principio, expuesta primero en lenguaje común y luego de modo más formal, es la siguiente:

(KP) En los procesos termodinámicos de un sistema cuyos ambientes son todos focos y hay un solo foco de calor, si el proceso es cíclico y el foco de calor es termostato, entonces el sistema no recibe energía en forma de calor ni produce energía en forma de trabajo.

(KP) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i, t_f]$ tal que $t_i, t_f \in r'(\sigma)$ y todo $t_j \in r'(\sigma_{m1})$ y sólo hay un σ_{m1}^0 : si $E'(\sigma t_i) = E'(\sigma t_f)$ y $T(\sigma_{m1}^0 t_j) = T_1$, entonces $Q(\sigma \sigma_m [t_i, t_f]) \leq 0$ y $W(\sigma \sigma_m [t_i, t_f]) \geq 0$.

(Cl) En los procesos termodinámicos de un sistema cuyos ambientes son todos focos y sólo hay dos focos de calor, si el proceso es cíclico y los dos focos de calor son termostatos de diferente temperatura y el sistema no intercambia trabajo, entonces no se transfiere calor del termostato de menor temperatura al de mayor temperatura.

(Cl) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i, t_f]$ tal que $t_i, t_f \in r'(\sigma)$ y todo $t_j \in r'(\sigma_{m1})$ y sólo hay dos $\sigma_{m1}^0, \sigma_{m2}^0$: si $E'(\sigma t_i) = E'(\sigma t_f)$ y $T(\sigma_{m1}^0 t_j) = T_1 > T_2 = T(\sigma_{m2}^0 t_j)$ y $W(\sigma \sigma_m [t_i, t_f]) = 0$, entonces $Q(\sigma_{m1}^0 \sigma_{m2}^0 [t_i, t_f]) \leq 0$.

(Ca) En los procesos termodinámicos de un sistema cuyos ambientes son todos focos y sólo hay dos focos de calor, si el proceso es cíclico y los dos focos de calor son termostatos de diferente temperatura, entonces el cociente entre el trabajo realizado por el sistema y el calor

recibido del termostato de mayor temperatura (el rendimiento) es máximo cuando el proceso termodinámico es, además, de equilibrio, y siempre es menor que uno.

(Ca) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i t_f]$ tal que $t_i t_f \in r'(\sigma)$ y todo $t_j \in r'(\sigma_{m1})$ y sólo hay dos $\sigma_{m1}^0 \sigma_{m2}^0$: si $E'(\sigma t_i) = E'(\sigma t_f)$ y $T(\sigma_{m1}^0 t_j) = T_1 > T_2 = T(\sigma_{m2}^0 t_j)$, entonces

$$\eta = \frac{-W(\sigma \sigma_m [t_i t_f])}{Q(\sigma \sigma_{m1}^0 [t_i t_f])} \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1,$$

dándose = cuando, además, todo $t_j \in r'(\sigma)$.

La deducción de estas tres leyes parte de las mismas premisas. La fundamental es SC, pero ella sola no basta. Hay que considerar además el primer principio, PP:

(PP) En los procesos termodinámicos: $\Delta U = Q + W$.

(PP) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i t_f]$ tal que $t_i t_f \in r'(\sigma)$: $U(\sigma t_f) - U(\sigma t_i) = Q(\sigma \sigma_m [t_i t_f]) + W(\sigma \sigma_m [t_i t_f])$.

Se requieren además dos enunciados auxiliares: la positividad de la temperatura (no se consideran aquí los sistemas extraordinarios, con temperaturas absolutas negativas, para los cuales estos teoremas clásicos adoptan formas algo distintas, demostrando de este modo la necesidad de una premisa sobre el signo de T para su deducción) y la aditividad de las propiedades de proceso, calor y trabajo. Esta última permite considerar el calor recibido por el sistema del medio igual a la suma de los recibidos desde los ambientes y, también, igual y de signo contrario al que recibe el medio desde el sistema (lo mismo para el trabajo). Estas igualdades no son convenciones sino consecuencia de la aditividad que, por tanto, debe postularse.

(En las deducciones siguientes, por simplicidad, no se escriben los intervalos temporales $[t_i t_f]$ en el dominio de

referencia de Q y W ya que no cumplen en ellas ningún papel.)

Deducción de Kelvin-Planck:

En las condiciones marcadas por esta ley, proceso termodinámico cíclico de un sistema en contacto con focos cuyo único ambiente de calor es un termostato, se sigue:

- (1) por el segundo principio SC: $0 \geq Q(\sigma\sigma_{m1}^0)/T_1$
- (2) por (1) y positividad de T : $Q(\sigma\sigma_{m1}^0) \leq 0$
- (3) por (2) y aditividad de Q : $Q(\sigma\sigma_m) = Q(\sigma\sigma_{m1}^0) \leq 0$
- (4) por el primer principio PP: $0 = Q(\sigma\sigma_m) + W(\sigma\sigma_m)$
- (5) por (3) y (4): $W(\sigma\sigma_m) \geq 0$, o bien $W(\sigma_m\sigma) \leq 0$.

La primera conclusión de Kelvin-Planck, que el sistema no recibe energía en forma de calor, no depende del primer principio, pero éste sí es necesario para la segunda conclusión, que el sistema no realiza trabajo sobre el medio.

Deducción de Clausius:

En las condiciones marcadas por esta ley, proceso termodinámico de un sistema en contacto con focos, cuyos únicos ambientes de calor son dos termostatos de diferente temperatura y durante el cual no hay intercambio de energía en forma de trabajo, se sigue:

- (1) por el segundo principio SC:

$$0 \geq \frac{Q(\sigma\sigma_{m1}^0)}{T_1} + \frac{Q(\sigma\sigma_{m2}^0)}{T_2}$$

- (2) por el primer principio PP: $0 = Q(\sigma\sigma_m)$
- (3) por (2) y aditividad de Q :

$$Q(\sigma\sigma_m) = Q(\sigma\sigma_{m1}^0) + Q(\sigma\sigma_{m2}^0) = 0$$

- (4) por (1) y (3):

$$Q(\sigma\sigma_{m2}^0) \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \leq 0$$

(5) por (4) y positividad de $T(T_1 > T_2 > 0)$:

$$Q(\sigma\sigma_{m2}^0) \leq 0$$

(6) por (3) y (5): $Q(\sigma\sigma_{m1}^0) \geq 0$

(7) por (5) y (6): $Q(\sigma_{m1}^0\sigma_{m2}^0) = Q(\sigma\sigma_{m2}^0) = Q(\sigma_{m1}^0\sigma) \leq 0$.

En (5) se concluye que no pasa calor del foco frío al sistema y en (6) que no pasa calor del sistema al foco caliente. Como el proceso es cíclico en el sistema, sin intercambio de trabajo y con sólo esos dos focos de calor, el sistema devuelve todo el calor que recibe. En consecuencia, el calor que pasa del foco frío al caliente es igual a los anteriores, es decir, no pasa, es menor o igual a cero.

Deducción de Carnot:

En las condiciones marcadas por esta ley, proceso termodinámico cíclico (de equilibrio cuando el ciclo es de Carnot) de un sistema en contacto con focos cuyos únicos ambientes de calor son dos termostatos de diferente temperatura, se sigue:

(1) por SC:

$$0 \geq \frac{Q(\sigma\sigma_{m1}^0)}{T_1} + \frac{Q(\sigma\sigma_{m2}^0)}{T_2}$$

dándose = en proceso de equilibrio

(2) por (1):

$$\frac{Q(\sigma\sigma_{m2}^0)}{Q(\sigma\sigma_{m1}^0)} \leq -\frac{T_2}{T_1}$$

dándose = en proceso de equilibrio

(3) por PP: $0 = Q(\sigma\sigma_m) + W(\sigma\sigma_m)$

(4) por (3) y aditividad de Q :

$$Q(\sigma\sigma_{m1}^0) + Q(\sigma\sigma_{m2}^0) + W(\sigma\sigma_m) = 0$$

(5) por (4):

$$\begin{aligned}\eta(\text{Mot}) &= -\frac{W(\sigma\sigma_m)}{Q(\sigma\sigma_{m1}^0)} \\ &= \frac{Q(\sigma\sigma_{m1}^0) + Q(\sigma\sigma_{m2}^0)}{Q(\sigma\sigma_{m1}^0)} = 1 + \frac{Q(\sigma\sigma_{m2}^0)}{Q(\sigma\sigma_{m1}^0)}\end{aligned}$$

(6) por (2) y (5):

$$\eta(\text{Mot}) \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta \quad (\text{Mot. Carnot})$$

(7) por positividad de $T(T_1 > T_2 > 0)$: $1 - T_2/T_1 < 1$

(8) por (6) y (7):

$$\eta(\text{Mot}) \leq \eta \quad (\text{Mot. Carnot}) < 1.$$

En esta deducción no es necesario que los intercambios energéticos sean los propios de un motor; pueden ser también los de un frigorífico, aunque en este caso no se use el rendimiento.

Los rasgos comunes de estas expresiones preentrópicas clásicas del segundo principio permiten un comentario conjunto.

1. Formuladas antes de la postulación de S y de U y de la caracterización del concepto de estado de equilibrio, sólo pueden considerarse teoremas en la TCE las traducciones que de ellas se han hecho en el marco conceptual de esta teoría, pero no los enunciados cualitativos del apartado 2 desde los cuales se ha traducido. Así, "procesos cuyo único resultado" quiere decir procesos cíclicos, pero en la TCE es preciso restringir a procesos termodinámicos cíclicos. Igualmente, los ambientes deben considerarse focos que se mantienen en equilibrio. Sólo una termodinámica verdaderamente dinámica y de

no equilibrio podría recoger todo el sentido de las versiones primitivas del segundo principio.

2. Q , W y T , los conceptos esenciales en estas leyes, son todos ellos preexistentes a TCE. A partir de estas versiones clásicas del segundo principio, junto a la del primer principio (móvil perpetuo de primera especie), se realizó el esfuerzo teórico de postular dos nuevas propiedades, S y U , y dos nuevas leyes, PP y AS. Este progreso teórico no debe confundirse con una "definición" de nuevos conceptos y/o una "deducción" de nuevas leyes, y ello por varias razones: (a) Ni la deducción ni la definición permiten construir leyes más potentes que las originales y es evidente que KP, Cl y Ca son bastante más débiles que AS o SC. (b) La entropía es un concepto primitivo de la TCE (igual que la energía interna); las múltiples definiciones que de ella se presentan en esta teoría son leyes disfrazadas, en general consecuencias del segundo principio. (c) Si el desarrollo teórico que históricamente ocurrió hubiese consistido únicamente en deducciones y definiciones, entonces estaría unívocamente determinado, pero no es éste el caso. Como antes he señalado, existe la posibilidad de postular propiedades del sistema no restringidas al equilibrio, que permitirían contruir versiones del segundo principio aún más potentes que AS (este tipo de estrategia está presente en propuestas como la de Truesdell, 1969).

3. Aunque entre sus premisas aparecen los dos principios de la termodinámica, hay dos razones que permiten considerarlas versiones del segundo principio: (a) En el momento de su descubrimiento eran realmente independientes de la versión entonces disponible del primer principio (imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie). (b) Actualmente, como teoremas en TCE, lo esencial de ellas es revelar peculiaridades de la asimetría entre Q y W , heredada de AS en la base axiomática.

8. *Formulación postentrópica clásica*

El enunciado de Carathéodory, Cth, utiliza el concepto de estado de equilibrio y por ello está ya formulado en términos teóricos de TCE. Es un corolario de una ley algo más potente, que denominaré Cthf (f de fuerte), que es deducible directamente de SC: Dado SC, si durante el proceso termodinámico el sistema no intercambia calor, se deduce directamente que $\Delta S \geq 0$, en consecuencia:

(Cthf) En los procesos termodinámicos, si el sistema no intercambia calor, entonces la variación de entropía es mayor o igual a cero.

(Cthf) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i, t_f]$ tal que $t_i, t_f \in r'(\sigma)$: si $Q(\sigma_{m1}[t_i, t_j]) = 0$ entonces $S(\sigma_{t_f}) - S(\sigma_{t_i}) \geq 0$.

(Cor 1) Todos los estados de equilibrio accesibles adiabáticamente desde un estado de equilibrio dado tienen entropía mayor o igual que la de ese estado.

(Cor 2) Todos los estados de equilibrio con entropía menor que la de otro estado de equilibrio dado, son inaccesibles adiabáticamente desde dicho estado.

(Cth, Cor 3) En las proximidades de todo estado de equilibrio hay estados de equilibrio inaccesibles adiabáticamente desde él.

1. Los corolarios 1 y 2 dicen prácticamente lo mismo que Cthf, pero de modo cualitativo, preparando así el camino al corolario 3, Cth, mucho más débil que los anteriores, pues ni siquiera nombra explícitamente la entropía (aunque la presuponga por medio del concepto de estado de equilibrio). Es una versión postentrópica, pero muy débil, del segundo principio.

2. Al enunciar la imposibilidad de procesos adiabáticos con determinados resultados, "inaccesibilidad adiabática", Cth comparte con las versiones KP, C1 y Ca

las siguientes características: (a) uso del concepto de proceso, (b) ser enunciado de imposibilidad, (c) importancia de las propiedades de proceso, en este caso (la ausencia de) el calor, (d) no aparición explícita de la entropía. Se distingue sin embargo de los otros enunciados clásicos en que no recurre a procesos cíclicos, que ya no son necesarios pues se dispone de la noción de estado de equilibrio. Cth es en definitiva un enunciado clásico, pero no del "método de ciclos".

3. El estatuto lógico del enunciado de inaccesibilidad adiabática, teorema bastante débil de la versión entrópica clásica, SC, del segundo principio, debe tenerse en cuenta para evitar frecuentes malentendidos: (a) Cth ha sido sobrevalorada como expresión del segundo principio que, a diferencia de las preentrópicas clásicas, utiliza términos estrictamente teóricos de la TCE. Esto último es cierto, pero también debe tenerse en cuenta que, primero, KP, Cl y Ca son también formulables en términos de la TCE, tal como aquí se ha hecho, y, segundo, cuando se propuso Cth ya se disponía de una relación teórica, cuantitativa y mucho más potente del segundo principio, la versión SC. (b) En ocasiones se ha considerado Cth como un medio de definir la entropía, pero esto es imposible por varias razones. La fundamental es que un teorema de una ley es a su vez una ley y no puede servir por ello como definición. En segundo lugar, los estados de equilibrio que aparecen en Cth presuponen, al igual que a las demás variables de estado, a la entropía, y lo definido no puede aparecer en su definición. Tercero, si se pretende interpretar Cth como una definición operacional puede objetarse que las operaciones no definen conceptos y que, además, en esta ley no se denotan operaciones pues "inaccesibilidad adiabática" es un concepto teórico, físico, objetivo, independiente del carácter natural o artificial del proceso

y, por tanto, de cualquier operador. Por último, Cth no recoge todo el significado de entropía en esta teoría, ni su sentido, el conjunto de axiomas en que aparece S (sólo recoge una pequeña consecuencia de uno de ellos), ni su referencia, sistemas en equilibrio o pseudoequilibrio (sólo trata de estados de equilibrio); por ello no puede ser su definición.

9. *Formulación postentrópica gibbsiana*

La ley del potencial entropía, PS, está prácticamente expresada en el apartado 2 en los términos de la TCE, pues su formulación fue posterior a la construcción de las ideas básicas de la teoría. Simplemente hace falta precisar los estados con los que se compara el estado de equilibrio cuya entropía es máxima para valores dados de la energía interna y las propiedades extensivas ligadas al trabajo. Para valores fijos de éstas, U y a (en general U y a_k), hay por la ley de Gibbs un solo estado de equilibrio posible. Los restantes estados con los que PS compara a éste, que deben tener los mismos valores de U y de a y menor S , no pueden ser, en consecuencia, de equilibrio, pero, por otro lado, deben tener caracterizadas las propiedades aditivas U , S y a . Estos estados especiales de no equilibrio son los que he denominado de pseudoequilibrio: al estar los subsistemas en equilibrio, la aditividad de estas propiedades permite considerarlas en el sistema total. Hay muchas posibilidades diferentes de que los subsistemas estén en equilibrio manteniéndose constantes los valores de U y a en el sistema total, y a cada una de estas situaciones de pseudoequilibrio distintas corresponden valores no necesariamente iguales de S del sistema total. PS afirma sencillamente que S en todos esos casos es siempre menor que la del único estado de equilibrio compatible con

los mismos valores globales de U y a . La formulación teórica de esta ley es entonces:

(PS) Para todo par de estados de equilibrio y pseudoequilibrio de un sistema, si U y a en ambos son iguales, entonces S es mayor en el sistema en equilibrio.

(PS) Para todo σ y todo t, t_j tales que $t \in r'(\sigma)$ y $t_j \in r''(\sigma)$: si $U(\sigma t) = U(\sigma t_j)$ y $a(\sigma t) = a(\sigma t_j)$, entonces: $S(\sigma t) > S(\sigma t_j)$.

Esta versión del segundo principio es, además de postentrópica, no clásica o gibbsiana: no aparecen procesos ni propiedades de proceso, sino sólo comparación de valores de las propiedades de sistema entre pares de estados, independientemente de que entre ellos haya o no proceso. En las representaciones gibbsianas los procesos pierden importancia frente a los estados.

Deducción de la ley del potencial entropía:

PS es consecuencia lógica del primero y el segundo principios, en sus versiones PP y AS, de la ley que relaciona el aislamiento y las propiedades aditivas ligadas al trabajo, Aa, y de una ley aún no citada, que relaciona aislamiento y equilibrio (en sentido amplio, equilibrio o pseudoequilibrio), Ae. De esas cuatro premisas, AS y Aa han sido consideradas ya con suficiente detalle; PP debe ser utilizado en una expresión ampliada para esta deducción y Ae debe ser introducida y precisada. Hecho esto, se podrá realizar la demostración.

PP fue postulado para procesos termodinámicos, entre estados de equilibrio de un sistema, pero ahora es preciso considerarlo para procesos térmicos, entre estados de equilibrio o pseudoequilibrio, es decir, utilizando el dominio de referencia más amplio que puede tener ΔU en esta teoría. No es preciso postular este PP ampliado, PP(a), porque se puede deducir a partir de PP y las aditividad de U , Q y W . La estrategia de la deducción es

la siguiente: (a) dado que en un sistema en pseudoequilibrio el conjunto de sus subsistemas está en equilibrio, se puede considerar un proceso térmico como una serie de procesos termodinámicos entre subsistemas que en los estados extremos estén en equilibrio; (b) en estos procesos termodinámicos de los subsistemas es válida la ley PP; (c) sumando las expresiones de PP para los subsistemas y dado que U , Q y W son aditivas, se obtiene PP(a) para el proceso térmico total:

(PP)(a) En los procesos térmicos: $\Delta U = Q + W$.

(PP)(a) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i t_f]$ tal que $t_i t_f \in r^*(\sigma): U(\sigma t_f) - U(\sigma t_i) = Q(\sigma \sigma_m [t_i t_f]) + W(\sigma \sigma_m [t_i t_f])$.

El postulado de aislamiento y equilibrio, Ae, es muy frecuente en las formulaciones usuales de esta teoría. Al considerarse aquí sistemáticamente el concepto de pseudoequilibrio, este postulado debe ser ampliado para darle cabida:

(Ae) Todo sistema aislado alcanza en el curso del tiempo un estado de equilibrio o pseudoequilibrio y, en el primer caso, se mantiene en equilibrio mientras siga aislado.

(Ae) Para todo σ y todo $\{t_j\} = [t_i t_f]$, suficientemente grande, si σ está aislado en $[t_i t_f]$, entonces existe $t_h \in [t_i t_f]$ tal que $t_h \in r^*(\sigma)$, y, si $t_h \in r'(\sigma)$, entonces para todo $t_1 \in [t_h t_f] t_1 \in r'(\sigma)$.

La posibilidad de que el sistema aislado alcance el pseudoequilibrio se da siempre que tenga paredes internas restrictivas a algunos modos de intercambio energético. Por otro lado, un sistema en pseudoequilibrio aislado puede abandonar ese estado, mientras siga aislado, por simple alteración o eliminación de paredes internas. Por contraste, un sistema aislado en equilibrio no puede abandonar ese estado mientras siga aislado.

Esta diferencia entre equilibrio y pseudoequilibrio, reflejada en Ae, es de gran importancia termodinámica, como se comprueba en la deducción de PS que se expone a continuación.

En cualquier proceso térmico (entre estados de equilibrio o pseudoequilibrio) acaecido a un sistema aislado:

- (1) por Aa: $a(\sigma_f) = a(\sigma_i)$
- (2) por PP(a): $U(\sigma_f) = U(\sigma_i)$
- (3) por AS: $S(\sigma_f) \geq S(\sigma_i)$ dándose = cuando, además, todo $t_j \in r^*(\sigma)$.

Hasta aquí tanto el estado inicial como el final pueden ser, indistintamente, de equilibrio o pseudoequilibrio. En consecuencia, no se ha demostrado PS, que resultaría falso si el estado inicial fuese de equilibrio y el final de pseudoequilibrio. Sin embargo, el axioma Ae permite eliminar esta posibilidad y demostrar PS: (a) si el proceso empieza en equilibrio, es imposible, por Ae, que el sistema aislado abandone el equilibrio; además, el sistema se mantiene en el mismo estado: no hay proceso (el ya citado "proceso" reversible en que no hay nada que revertir); (b) si el proceso empieza en pseudoequilibrio no es imposible, por Ae, que el sistema aislado abandone ese estado (basta quitar o alterar paredes internas) y en ese caso U y a se mantienen y S aumentará (no se dará la constancia de S porque al cambiar ligaduras internas el sistema abandona el pseudoequilibrio; hay irreversibilidad). En el sistema aislado S puede seguir aumentando hasta que no haya ligaduras internas que eliminar. Entonces el sistema estará en equilibrio y con la máxima S compatible con los valores de U y a . Aunque se han considerado procesos entre los estados de equilibrio y pseudoequilibrio para realizar la demostración, la conclusión obtenida, relativa a relaciones entre valores de U , a y S en los estados extremos,

es independiente de que de hecho haya procesos que liguen tales estados. Ello es debido a la ley de Gibbs, que permite considerar estas propiedades del sistema como funciones de estado. El uso de procesos para la demostración de leyes relativas a estados es un rasgo peculiar de los razonamientos termostáticos. En conclusión, puede considerarse demostrada la ley del potencial entropía, PS, y para ello ha sido necesaria, además de los dos principios, PP(a) y AS, y la ley Aa, una condición física adicional, el postulado de aislamiento y equilibrio, Ae.

Esta deducción tiene especial importancia para la evaluación de recientes propuestas axiomáticas para la termodinámica del equilibrio, presentadas por Tisza (1961), Callen (1960) y Moulines (1975), que coinciden en sus rasgos esenciales: en los tres casos los axiomas físicos fundamentales son la ecuación fundamental (una consecuencia inmediata de la ley de Gibbs), la ley del potencial entropía y el tercer principio. Estas formulaciones recogen de hecho la subteoría de la TCE constituida por las representaciones gibbsianas, ciertamente lo más importante y extenso de la teoría, pero subteoría al fin y al cabo. Los desarrollos clásicos de la TCE (entre ellos los enunciados clásicos de los principios) no pueden deducirse de esos axiomas, y menos aún las expresiones más potentes del primero y segundo principios, PP y AS.

Había razones que justificaban este enfoque axiomático, que renuncia a introducir los dos primeros principios como axiomas, pese a lo que tradicionalmente se consideraba. A partir de los principios no estaba claro cómo se puede deducir la ley del potencial entropía, que es la ley fundamental para las representaciones gibbsianas (para obtener las leyes de los restantes potenciales termodinámicos y las condiciones de equilibrio y de es-

tabilidad del equilibrio). En estas condiciones, el motivo de estas propuestas era bastante razonable: es preferible renunciar a los dos principios como axiomas (y con ello a deducir los desarrollos clásicos), que renunciar a la ley del potencial entropía, que es la clave de las representaciones gibbsianas, la parte más importante de la teoría.

La deducción aquí desarrollada de la ley PS a partir de los principios, PP y AS, elimina el apoyo de esa aparente dicotomía. Es posible, con una base axiomática que contenga entre otras leyes a los dos primeros principios, en sus versiones más potentes, obtener deductivamente tanto los desarrollos clásicos de la TCE (entre ellos las versiones clásicas del segundo principio) como las representaciones gibbsianas (y dentro de ellas la ley del potencial entropía). Los desarrollos deductivos elaborados en el enfoque de Tisza, Callen y Moulines, son básicamente aprovechados en mi propuesta axiomática (Garrido (1983, 1986)). La diferencia fundamental es que la ecuación fundamental y la ley del potencial entropía se convierten en teoremas (el tercer principio sigue siendo axioma). Además, las propiedades intensivas T , A , y las propiedades de proceso Q , W , son consideradas conceptos primitivos en lugar de definidos. Este enfoque axiomático tiene la característica interesante de presentar de modo integrado dos partes de la teoría, la clásica y la gibbsiana, que, pese a tener rasgos propios y diferenciados, no están desconectadas, sino que se deducen de unas mismas leyes.

10. *Conclusión*

La oscuridad existente sobre las relaciones entre las versiones del segundo principio se debe a la distancia histórica entre el momento de su formulaciones y a la confusión, en las exposiciones usuales, entre el enfoque

deductivo-sistemático y el enfoque genético-intuitivo y aproximadamente histórico. Puede resultar muy instructivo presentar genéticamente leyes como SC a partir de las versiones clásicas de los ciclos, pero en esos casos debe insistirse, para no producir confusiones, que en ese proceso no se deduce SC, ni se define la entropía, sino que se formulan un nuevo concepto y una nueva ley, más general y a partir de la cual pueden deducirse (aproximadamente) las leyes que constituían el punto de partida.

La formulación precisa y homogénea de estas leyes se ha visto facilitada por una previa axiomatización de la teoría (Garrido (1983, 1986)), en la cual los axiomas físicos fundamentales son: las leyes del trabajo y del calor, LW y LQ, los tres principios de la termodinámica, PP, AS, y TP (que en este artículo no es relevante), la relación entre aislamiento y las propiedades aditivas ligadas al trabajo, Aa, y el postulado de aislamiento y equilibrio, Ae. El árbol deductivo de las versiones del segundo principio aquí presentado, constituye un retrato robot bastante fiel de la estrategia integradora de esta propuesta axiomática: de modo semejante a como aquí se han deducido las versiones clásicas y gibbsiana del segundo principio, pueden deducirse de ese conjunto de axiomas los desarrollos clásicos de la teoría y las representaciones gibbsianas.

Mi análisis de esta teoría se ha detenido especialmente en el dominio de referencia de sus leyes y propiedades. Ello ha conducido a explicitar y utilizar de modo sistemático conceptos claves como el de pseudoequilibrio. Que esta noción está implícita en la teoría lo ejemplifica perfectamente el siguiente texto de Tisza (1961): *"How are we to give a precise meaning to the statement that entropy tends toward a maximum, whereas entropy is defined only for systems in equilibrium?... This dif-*

ficulity is resolved in a natural way by the artifice of composite systems that enables us to deal with more or less constrained equilibria... Gibbs made no explicit use of the concept of composite systems and his formulation of the increase of entropy is not without a certain obscurity" (pp. 19–20). He denominado el estado de esos sistemas compuestos con equilibrios internos ligados, e incluso, llegando un poco más lejos, con equilibrios internos estancos, como estados de pseudoequilibrio. Un mismo sistema, la misma cantidad de materia, puede ser en distintos instantes simple o compuesto (por cambios en paredes internas). Además, también un sistema compuesto puede estar en equilibrio, no sólo en pseudoequilibrio. Por todo ello, la distinción interesante para la teoría no es tanto sistema simple-compuesto, como podría desprenderse de la cita de Tisza, cuanto sistema en equilibrio-pseudoequilibrio. El nuevo concepto no sólo es importante, como señala Tisza, para las representaciones gibbsianas, que giran en torno a la idea de potencial termodinámico, sino que también es relevante para los desarrollos clásicos, por ejemplo en la definición de reversibilidad, y, en general, permite expresar con precisión y con toda su potencia las leyes básicas de la teoría, como la ley del aumento de la entropía, AS.

La clarificación de los referentes básicos ha sido, pues, el factor fundamental en que se ha basado mi análisis de la teoría. La razón que me ha impulsado a disecionar los referentes no ha sido otra que la perspectiva filosófica adoptada: la filosofía de la ciencia de Mario Bunge; en particular, su axiomática (1967, 1973) y su semántica (1974a, 1974b) para las teorías factuales. Esta perspectiva filosófica, de tono realista, con su distinción entre aspectos metodológicos y semánticos, su elaborada teoría del significado y la importancia especial que otorga a la clarificación de los referentes de las

teorías físicas, me ha orientado entre la maraña conceptual de las formulaciones usuales de la TCE, dominada por el operacionismo que la hace confusa. Esta teoría física, matemáticamente sencilla, es, sin embargo, conceptualmente muy sutil, y una de las claves de esta sutileza reside en el barroquismo de su dominio de referencia. En la medida en que mi propuesta axiomática (o necesarias mejoras y refinamientos de ella) permita superar o integrar enfoques anteriores, el mérito fundamental de ello será del sistema filosófico que la ha hecho posible. Ello podría servir para mostrar la utilidad de tener en cuenta los desarrollos más potentes de filosofía de la física en el análisis concreto de teorías concretas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bunge, M.: 1967, *Foundations of Physics*, Springer-Verlag, Nueva York.
- : 1973, *Philosophy of Physics*, Reidel, Dordrecht.
- : 1974a, *Semantics I: Sense and Reference*, Reidel, Dordrecht.
- : 1974b, *Semantics II: Interpretation and Truth*, Reidel, Dordrecht.
- Callen, H.B.: 1960, *Thermodynamics*, John Wiley and Sons, Nueva York.
- Garrido, J.: 1983, *Axiomatización de la termodinámica clásica del equilibrio*, Tesis doctoral (no publicada), Universidad de Granada.
- : 1986, "Axiomatic basis of equilibrium classical thermodynamics", *Erkenntnis* 25, 239–263.
- Moulines, C.U.: 1975, "A logical reconstruction of simple equilibrium thermodynamics", *Erkenntnis* 9, 101–130.
- Tisza, L.: 1961, "The thermodynamics of phase equilibrium", *Annals of Physics* 13, 1–92.
- Truesdell, C.: 1969, *Rational thermodynamics*, McGraw Hill, Nueva York.

SUMMARY

The second principle is usually considered as an axiom of Classical Equilibrium Thermodynamics (CET), but there are different versions of that law and the deductive relations between them are not immediately evident. That is so because the formulations were given in distinct epochs using very heterogeneous concepts, from the "mechanist" language before the stable construction of CET until the properly theoretical language of systems and states.

The versions of Kelvin-Planck (KP), Clausius (Cl) and Carnot (Ca) preceded the concept of entropy. That emerged tied to the formulation of the second principle given by classical entropy (SC): $\Delta S \geq \sum_1 \int dQ_1/T_1$ (where the 1s are the systems that interchange heat with the system that varies its entropy, its heat surroundings). The law of increasing entropy (AS), that of potential entropy (PS) and the statement of Carathéodory (Cth) are post-entropic formulations of the second principle. From another point of view, the expressions KP, Cl, Ca, SC and Cth can be classified as belonging to the classical developments of the theory, and the law PS as a member of the Gibbsian representations. Formulation AS could be considered as above this second classification, since from this study it follows that it constitutes the most powerful version of the second principle, which permits the deduction equally of the Gibbsian expression (PS) as the classical ones (first SC, and on that basis the remaining four, which are more specific).

The deductive tree of such diverse laws can only be realized after a systematic analysis of the basic concepts of CET, which permits a homogeneous reformulation of them all. For that task the genetic, historical and intuitive point of view should be left aside so as to adopt a purely axiomatic-deductive point of view. The results of my formulation of CET, Garrido (1983-6), realized following the axiomatic focus designed by Bunge (1967) for factual theories, have been used in this previous conceptual analysis. On the other hand, the deductive tree of the formulations of the second principle constructed here has as effect a modification, small but interesting,

of the axiomatic base for my proposal for CET: in my previous work I considered the laws SC and AS strictly equivalent and as such interchangeable as axioms, and I had chosen precisely SC for that purpose. Now, as I argue here in detail, I have confirmed that AS is more general than SC and so should be the formulation of the second principle that appears as an axiom of the theory.

Amongst the basic concepts of the domain of reference of the laws of this theory which are used here, the strangest is that of pseudoequilibrium (the state of those systems which are not in equilibrium, but whose subsystems are). In the usual statements of the theory this concept at times appears explicitly and with varying denominations (system with internal constraints, internally constrained system, etc.), and on many occasions appears in an implicit way, with no proper name (the term equilibrium is frequently used in a wide sense, covering pseudoequilibrium, but that ambiguity is a source of confusion and obscurity). Here a general and exact definition of this concept is presented and, above all, is systematically used, greatly easing the theoretical and homogeneous formulation of versions of the second principle, in particular that of the law of increasing entropy:

(AS) For any isolated system, between two instants in which it is in a state of equilibrium or pseudoequilibrium: $\Delta S \geq 0$, yielding identity when in all the intermediate instants the system maintains itself in equilibrium or pseudoequilibrium.

Even if this law is the most powerful expression of the second principle, it is not sufficient for the deduction of the remaining versions. It is also necessary to consider other axioms of CET, such as the first principle, the law of heat, and the postulate of isolation and equilibrium. Nevertheless, even if they are not exclusively theorems of AS, they can still be considered as (weak) formulations of the second principle. That is due to the fact that what is most peculiar about them, inequality, is deductively inherited from AS (the only axiom of the theory that contains it).