Alcance y limitaciones en la axiomatización termodinámica de Carathéodory

Rafael Andrés Alemañ Berenguer [1,2]
[1]*Departamento de Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal (desp. A Campo Bagatin), Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig S.N., 03690 San Vicente del Raspeig (Alicante), Spain.*
[2]*Instituto de Física Aplicada a las Ciencias y la Tecnología, Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig S.N., 03690 San Vicente del Raspeig (Alicante), Spain.*

E-mail: raalbe.autor@gmail.com

(Recibido el 3 de Febrero de 2014, aceptado el 14 de Agosto de 2014)

Resumen
Al matemático de origen griego Constantin Carathéodory se debe la primera organización axiomática de la termodinámica en 1909. Y aunque se consideró durante muchos años que se trataba de una axiomatización completa, los avances y nuevos desarrollos de la termodinámica en la segunda mitad del siglo XX pusieron de manifiesto las limitaciones y las carencias de tal formalización. El reconocimiento de esas insuficiencias no se ha reflejado en muchos libros de texto y cursos introductorios de termodinámica, que siguen presentando la formulación de Carathéodory como algo definitivo.

Palabras clave: Termodinámica, Carathéodory, axiomatización, entropía.

Abstract
The first axiomatic organization of thermodynamics was due to Constantin Carathéodory, Greek mathematician who published it in 1909. Although for a long time that axiomatization was regarded as a complete work, progress and new developments in thermodynamics during the second half of the twentieth century put forwards the limitations and lacks of such formalism. The acquaintance of that defectiveness has not been taken in many textbooks and introductory courses of thermodynamics, where Carathéodory's presentation is still stated as the ultimate one.

Keywords: Thermodynamics, Carathéodory, axiomatization, entropy.

PACS: 05.70.-a, 01.65.+g, 02.30.Jr. **ISSN 1870-9095**

I. INTRODUCCIÓN

Entre los problemas que el matemático alemán David Hilbert propuso para su resolución a lo largo del siglo XX, en el Congreso Internacional de Matemáticas celebrado en París en 1900, figuraba en sexto lugar la axiomatización de las ciencias físicas. Tal como el propio Hilbert había hecho en el terreno de la geometría, se trataba de organizar axiomáticamente el aparato matemático de la física en sus diversas disciplinas. Nadie dudaba que la justificación última de la validez de una teoría física, se hallaba en su correspondencia con los hechos experimentales. Pero también se sabía que las teorías matemáticas que configuran el esqueleto formal de la física, eran susceptibles de organizarse de modo axiomático, como cualquier estructura abstracta.

En el ámbito de la termodinámica, fue el matemático Constantin Carathéodory (1873–1950) quien decidió responder al reto. Como consecuencia de ello, en 1909 publicó su trabajo sobre la fundamentación axiomática de la termodinámica, que –tras pasar desapercibida durante unos años– acabó por convertirse en una obra de referencia en su campo. La brillante y sólida reputación profesional de Carathéodory, junto con el apoyo recibido por algunos de los más destacados físicos de la época, se unieron para conseguir que esta axiomatización termodinámica se aceptase con muy pocas discusiones sobre su verdadero significado y aplicabilidad. Es cierto que incluso en sus primeros momentos surgieron voces discrepantes sobre el supuesto carácter definitivo de la axiomatización termodinámica de Carathédory. Pero en todos los casos las críticas se consideraron accesorias, y poco importantes los defectos por ellas revelados. Así, este formalismo se fue robusteciendo a través de los años con la fuerza de la tradición.

La situación cambió en la segunda mitad del siglo XX, cuando importantes progresos en la termodinámica lejos del equilibrio, en los procesos irreversibles y en los fenómenos no lineales, propició la revisión de algunos formatos axiomáticos utilizados en física, como fue el caso de la termodinámica. Entonces, una revisión sin prejuicios del trabajo de Carathéodory arrojó luz sobre múltiples deficiencias que años antes habían sido ignoradas por sus contemporáneos.

Pese a ello, el reconocimiento de esas limitaciones no se ha trasladado a numerosos libros de texto, donde la axiomatización de Carathéodory, o bien no se menciona porque su vigencia se da por descontada, o se cita como un argumento de autoridad sin examinar su virtudes y defectos con ánimo pedagógico. Esta segunda opción sería sin duda la mejor ya que facilitaría una mejor comprensión de los puntos de vista que se incorporaron más o menos explícitamente en la formulación axiomática de 1909, permitiendo entender así dónde se encuentran sus carencias y a qué se deben éstas.

II. LA OBRA CIENTÍFICA DE CONSTANTIN CARTHÉODORY

Miembro de la élite de la sociedad griega de su tiempo, cuando el país aún formaba parte del Imperio Otomano, Constantin Carathéodory (Figura 1) nació en Berlin ya que su padre desempeñaba la función de embajador del gobierno turco ante el recién establecido Estado alemán. Durante su niñez viajó con asiduidad a Berlín, Cannes, Constantinopla y San Remo, además de las habituales visitas a su familia en Grecia [1].

Para realizar otros cometidos diplomáticos, en 1875 la familia se trasladó a Bruselas, donde Constantin ingresó como alumno de ingeniería en la Academia Militar Belga en 1891. Allí recibió una sólida instrucción en cálculo, mecánica, astronomía, probabilidad, geodesia, geometría descriptiva y termodinámica. Tras graduarse en 1895, en el curso de sus viajes por Europa y Asia Menor, colaboró con su primo Ioannis Aristarchis en la construcción de una red de carreteras en la isla de Samos.

FIGURA 1. Constantin Carathédory.

En el verano de 1900, Carathéodory se matriculó para estudiar matemáticas en la Universidad Friedrich Wilhelm de Berlin, más tarde renombrada como Alexander Humboldt. Esta decisión, que suponía abandonar una prometedora carrera como ingeniero, despertó graves reticencias en su familia, e incluso dudas sobre su futuro en el propio Constantin. Finalmente eligió –con acierto– dedicar el resto de su vida a las matemáticas. Para ello escogió la universidad de Berlín en lugar de marcharse a Paris, porque en la capital alemana tenía menos parientes y así pensó que se expondría a menos distracciones. Por tanto, fue debido a una decisión casual tomada por razones puramente privadas lo que determinó que Carathéodory participase en primera línea en los mejores años de la matemática alemana del siglo XX.

Cuando el centro de la vida intelectual se trasladó desde Berlín a la provinciana ciudad de Gotinga –que ya contaba sobradamente con una brillante tradición académica– Carathéodory siguiole mismo camino en el verano de 1902. Yen su nueva residencia trabó amistad con investigadores de la talla de Zermelo, Born, Blumenthal, Minkowski, Klein y Hilbert. Klein se sintió particularmente fascinado por la facilidad que Carathéodory dominaba la geometría descriptiva de Monge, y la amistad que unió a los dos hombres duraría el resto de sus vidas.

De aspecto aristocrático, rebosando autoconfianza y con el dominio de varios idiomas, Carathéodory pronto se unió a las tertulias de los estudiantes más notables en la taberna del Oso Negro, típico lugar de ocio en Gotinga, donde inició su amistad con el físico Max Born.

En 1904 regresó a la Grecia de sus antepasados, y sabiendo la dificultad de obtener una plaza en la única universidad del país, intentó conseguirla en alguna Academia militar o naval. Pero no tuvo éxito en su empeño, y volvió de nuevo a Gotinga para trabajar en análisis complejo y geometría conforme, hasta que fue nombrado profesor de una universidad en Bonn. Más tarde impartió sus lecciones en las universidades de Hannover, Breslau, Gotinga y Berlín-

En 1909 Constantin contrajo matrimonio con su tía Euphrosyne, siguiendo la tradicional costumbre de su familia de celebrar enlaces endogámicos para reforzar su posición financiera y su influencia social en el Imperio Otomano durante generaciones. No obstante, la unión resultó afortunada y de ella nacieron dos hijos, Stephanos y Despina. La familia Carathéodory disfrutó de una vida apacible y relativamente acomodada hasta que las penurias y escaseces de la I Guerra Mundial vinieron a interrumpirla. Así ocurrió especialmente en el invierno de 1917, cuando Constantin hubo de procurarse la leche para sus hijos criando cabras en el sótano de su casa.

El año en que finalizó el conflicto, 1918, vió la publicación del tratado de Carathéodory sobre teoría de la funciones reales. En él se probaba que una ecuación del tipo $dx/dt = f(x, t)$, tan solo necesita estará acotada en t para cada valor fijado de x si se ha de garantizar la existencia y unicidad de la solución de dicha ecuación. Este resultado, aparentemente anecdótico en aquel momento, se encuentra en la base de los posteriores avances en la teoría de optimización y control de procesos, desarrollada en la década de 1950.

El fin de la I Guerra Mundial y el consiguiente colapso del Imperio Otomano, también permitió que Grecia se apoderase de territorios hasta entonces bajo dominio turco. En opinión de los negociadores del Tratado de Versalles, tales anexiones estaban justificadas con el argumento de que aquellos territorios habían sido habitados por poblaciones griegas desde la época de la Guerra de Troya. Entre las nuevas ciudades unidas a Grecia se encontraba Esmirna (hoy en día Izmir), a la que fue enviado Carathéodory por su amigo el Primer Ministro Venizelos con la misión de organizar una universidad local.

Sin dudarlo, el gran matemático griego aceptó el reto y trasladó a su familia a Esmirna. A continuación emprendió un viaje por Europa para adquirir libros y materiales con los que crear bibliotecas, laboratorios y talleres que hicieran viable la nueva universidad. En 1921 el propio Carathéodory escogió la divisa del nuevo centro académico "Luz del Este", convencido como estaba que aquella universidad sería la más distinguida de todas las de Oriente.

Aquel sueño terminó abruptamente cuando las fuerzas turcas de Kemal Atataurk ocuparon Esmirna, dando con ello por concluida la reconquista de Anatolia. Antes de la llegada de los turcos, Carathéodory y el resto del personal universitario tuvieron que darse a la fuga tratando de salvar todo el material universitario que les fue posible. Aquel suceso acabó con cualquier esperanza nacionalista de construir una "Gran Grecia" que abarcase los territorios de su área de influencia desde los tiempos homéricos.

Carathéodory regresó como profesor de la universidad de Atenas, pero todos los esfuerzos que desplegó para situar a Grecia en un puesto relevante dentro de la ciencia internacional resultaron baldíos. La decepción que sufrió por ello le animó a aceptar una invitación del célebre físico Arnold Sommerfeld para volver a Alemania, donde permaneció dando clases hasta el final de sus días.

III. LAS ECUACIONES DE PFAFF EN TERMODINÁMICA

La axiomatización de Carathéodory –inspirada en la búsqueda de relaciones geométricas entre los estados que componen un proceso termodinámico– se sirve extensamente de las formas diferenciales lineales originalmente estudiadas por J.F. Pfaff (1765–1825). Fue este matemático alemán (Figura 2) quien expuso el primer método general para integrar ecuaciones diferenciales parciales de primer orden entre los años 1814 y 1815.

Las relaciones entre variables termodinámicas suelen presentarse como formas diferenciales lineales del tipo

$$df = \Sigma\Phi_i d\varphi_i, \tag{1}$$

llamadas 1-formas, donde el subíndice i va de 1 hasta n, y las Φ_i son funciones de las variables independientes φ_i. Cuando $df = 0$ tenemos las llamadas ecuaciones diferenciales de Pfaff.

Un caso sencillo de aplicación de estas 1-formas se da en relación con la primera ley de la termodinámica, comúnmente interpretada en términos de la conservación de la energía. En un proceso adiabático la variación de la energía interna se anula, $dU = 0$, y podemos escribir

$$0 = C_v dT - PdV, \tag{2}$$

donde C_v es el calor específico a volumen constante, T la temperatura, P la presión y V el volumen del sistema considerado.

Para un mol de un gas ideal ($PV = RT$) la igualdad (2) puede reescribirse como

$$0 = (C_v/T)dT - (R/V)dV. \tag{3}$$

Se trata de una ecuación de Pfaff con solución exacta siempre que se cumpla la condición

$$\partial(C_v/T))/\partial V = \partial(R/V)/\partial T. \tag{4}$$

Que en efecto se cumple, pues ambas derivadas parciales se anulan. Eso significa que ha de existir una función $f(V, T)$ capaz de satisfacer la relación:

$$f(V,T) = \int(C_v/T)dT - \int(R/V)dV = constante. \tag{5}$$

De [5] es posible obtener la bien conocida ecuación para las transformaciones adiabáticas e los gases ideales, $TV^{(\gamma-1)}$ = *constante*, donde $\gamma = (C_p/C_v)$ y $R = C_p - C_v$.

FIGURA 2. Johann Friedrich Pfaff.

Cuando el proceso no es adiabático, la igualdad (2) para un mol de gas ideal se convierte en

$$dQ = C_v dT - (RT/V)dV. \qquad (6)$$

En este caso ya no es cierto que $\partial(C_v)/\partial V$ sea igual a $\partial(RT/V)/\partial T$, de modo que la magnitud Q –llamada "calor"– no es una diferencial exacta, y se suele escribir como δQ.

Sin embargo, como sucede con otras ecuaciones diferenciales, podemos buscar un factor integrante, es decir, un factor que multiplique ambos miembros de la igualdad convirtiéndola en una diferencial exacta. Ese factor integrante es $1/T$, y la función de estado así obtenida $\delta Q/T$ es la entropía, dS.

La existencia de un factor integrante para estos casos se establece como un resultado relevante en el conocido como "Teorema de Caratheodory" [2]. De acuerdo con él, dada una forma lineal $\Sigma X(x_i)dx_i$, si en el entorno de un punto existen otros puntos a los que no se puede acceder a lo largo de las curvas que son solución de la ecuación $\Sigma X(x_i)dx_i = 0$, entonces existen funciones $\Lambda(x_i)$ y $\xi(x_i)$ tales que $\Sigma X(x_i)dx_i = \Lambda d\xi$.

En términos termodinámicos, el teorema de Caratheodory garantiza la existencia de un factor multiplicativo que hace integrable la ecuación diferencial de un proceso adiabático, lo que a su vez asegura la existencia de la función entropía. La primera exposición en inglés de este teorema apareció, curiosamente, en un libro de astrofísica escrito por el científico norteamericano de origen indio, Subrahmanyan Chandrasekhar (1910–1995).

En el capítulo primero de su libro *Introducción al estudio de la Estructura Estelar*, Chandrasekar enuncia las leyes de la termodinámica siguiendo lo que él mismo llama el punto de vista axiomático de Caratheodory [3].

IV. AXIOMAS TERMODINÁMICOS

No se puede negar a Caratheodory el mérito de haber sido el primero en ensayar una organización axiomática de la termodinámica. Con sus virtudes y sus defectos, la axiomatización de la termodinámica que él presentó fue el espejo en el que se contemplaron los siguientes autores que intentaron realizar la misma empresa. La intención del gran matemático griego era reformular las leyes de la termodinámica sin recurrir al decimonónico principio establecido por Kevin y Clausius sobre la imposibilidad de un móvil perpetuo de segunda especie, ni a máquinas ideales efectuando ciclos imaginarios, ni a conceptos tan debatidos entonces como el de flujo de calor.

La similitud de las leyes termodinámicas con axiomas tan antiguos como los de la geometría euclídea, pueden rastrearse –por ejemplo– en el llamado "Principio Cero", concerniente a la transitividad del equilibrio térmico. Se dice que si u_1, u_2 y u_3 son tres sistemas en estado de equilibrio térmico, si u_1 está en equilibrio con u_2 y u_2 lo está con u_3, entonces u_3 ha de estar necesariamente en equilibrio también con u_1. El enunciado anterior se asemeja notablemente al primer axioma de la geometría de Euclides (c. 300 a.C.), según el cual dos cosas iguales a una tercera son iguales entre sí.

Siguiendo esta misma ruta intelectual, en su primer trabajo sobre la axiomática termodinámica [2] Carathéodory comienza con definiendo los estados termodinámicos, la condición de equilibrio entre dos de ellos, y las variables de estado o coordenadas termodinámicas. A continuación se presenta el primer axioma, que determina la variación de la energía interna de un sistema multifase debida al trabajo externo en un proceso adiabático. Algebraicamente tendríamos,

$$U_f - U_i + W = 0, \qquad (7)$$

donde U_i y U_f son respectivamente los valores inicial y final de la energía interna, y W es el trabajo externo sobre el sistema.

Nada nuevo hay en realidad en este primer axioma, pues se trata del antiguo enunciado de Clausius que afirma la existencia de una magnitud llamada energía interna, U, entendida como una propiedad intrínseca cuyos cambios en condiciones adiabáticas son iguales y de signo opuesto al trabajo externo realizado, para un sistema cerrado y en reposo. Sin embargo, en la formulación de Carathéodory el calor ya no se considera una cantidad fundamental sino derivada, que aparece cuando se elimina la restricción de que el proceso termodinámico sea adiabático (es decir, cuando $\Delta U + W \neq 0$)

La verdadera originalidad de este artículo llega con el segundo axioma que dice así: "En el entorno de cualquier estado de equilibrio de un sistema (con cualquier número de coordenadas termodinámicas) existen estados que son inaccesibles mediante procesos adiabáticos reversibles". Este axioma pretende expresar una generalización de nuestra experiencia cotidiana, por la cual sabemos que hay procesos irreversibles de modo tal que unos estrados conducen a otros pero no a la inversa. En otras palabras, si existe un proceso irreversible de transición $A \rightarrow B$, no puede ocurrir que exista $B \rightarrow A$. En ese sentido, B es accesible desde A, aunque A no es accesible desde B.

Para un sistema formado por una única sustancia, el segundo axioma de Carathéodory se hace obvio, ya que los procesos adiabáticos reversibles conservan la entalpía. En tales procesos todos los estados alcanzables se representan como puntos sobre una curva para la cual la entropía permanece constante. Aquellos otros estados no situados sobre la curva, no pueden alcanzarse mediante transiciones adiabáticas.

Ahora bien, lo que Carathéodory sostiene es la aplicabilidad de este enunciado a sistemas de múltiples componentes con diversas variables independientes. Aquí es donde interviene el teorema de Carathéodory mencionado en el epígrafe anterior. Con la conjunción de ese teorema y de su segundo axioma termodinámico, el matemático griego muestra a continuación que si en el entorno de un punto dado, correspondiente a las coordenadas x_1, x_2, x_3,…, hay puntos que no cabe expresar como soluciones de la ecuación de Pfaff:

$$X_1dx_1 + X_2dx_2 + X_3dx_3 + \ldots = 0,$$

entonces para la forma diferencial

$$X_1dx_1 + X_2dx_2 + X_3dx_3 + \ldots,$$

existe un factor integrante.

La importancia de este razonamiento reside en que, partiendo del primer axioma termodinámico, Carathéodory concluye que la condición adiabática $dQ = 0$ admite un factor integrante que al multiplicarse por dQ genera la diferencial exacta de una función cuyos valores son, por tanto, independientes del camino recorrido entre los estados del sistema. Este factor integrante es el inverso de la temperatura absoluta $1/T$, y la integral independiente del camino $\int_{\text{rev.}}(dQ/T)$ es el incremento de entropía, ΔS.

Lo cierto es que ni en los axiomas ni en las definiciones se mencionan en modo alguno nociones como las de temperatura absoluta, entropía o calor. Todas ellas se deducen a partir de los axiomas y las definiciones. En el caso concreto del calor, esto en sí mismo ya resulta problemático pues el flujo de calor es una cantidad experimentalmente medible, aunque no es menos cierto que la magnitud conservada en los procesos termodinámicos es la energía, no el calor como tal.

IV. DIFUSIÓN Y PRIMERAS CRÍTICAS

Durante los siguientes doce años, la axiomatización termodinámica de Carathéodory pasó desapercibida para la mayoría de la comunidad científica. De ese letargo intelectual la sacó su amigo y físico Max Born, quien en 1921 escribió extensamente sobre este trabajo del matemático griego [4]. Tras ello fueron aumentando los científicos de renombre que destacaron la originalidad de un planteamiento que prescindía del punto de vista tradicional debido a Carnot, Kelvin y Clausius, ligado al comportamiento de ciclos ideales y gases perfectos [5, 6, 7].

La mayoría de los autores que en un principio acogieron favorablemente este tratamiento axiomático, también sintieron la necesidad de simplificarlo para conseguir que fuese accesible a un público más amplio.

Sin embargo, ese objetivo demostró ser más difícil de lo esperado. En las versiones reducidas del trabajo de Carathéodory o bien se perdía gran parte de la originalidad de la obra, o bien e mantenía su carácter novedoso al precio de no avanzar apenas en la simplificación del formalismo. Así ocurrió que entre quienes aceptaron la axiomatización de Carathéodory quedó relegada al nivel de una mera curiosidad matemática que se citaba como fuente de autoridad pero apenas servía para más.

Merece la pena señalar que, uno de los primeras críticas serias al nuevo método provino de la más influyente figura de la física alemana de su tiempo –que era prácticamente como decir de la física internacional– Max Planck. A su juicio el desarrollo de la termodinámica por el camino de Carnot, Kelvin y Clausius era mucho más fiable que la vía de Carathéodory, a la que reprochaba su falta de contacto con la evidencia experimental. Al respecto escribió [6]:

"…nadie hasta ahora ha tratado de alcanzar sólo mediante etapas adiabáticas todo punto en el entorno de cualquier estado de equilibrio, y así comprobar si de veras son inaccesibles, (…), este axioma no nos ofrece el menor indicio que nos permita diferenciar los estados accesibles de los inaccesibles".

Más receptivo se mostró el profesor de la Universidad de Tasmania (Australia) H.A. Buchdahl, quien tras la Segunda Guerra Mundial publicó una serie de importantes artículos sobre la termodinámica axiomática [8, 9, 10, 11, 12]. Buchdahl podía leer los artículos originales de Carathéodory y Born, y en sus escritos se percibe el interés por difundir este nueva teoría entre el público científico angloparlante. Y en buena medida lo consiguió, ya que posteriormente florecieron los trabajos [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] que intentaban demostrar la equivalencia entre el método axiomático de Carathéodory y los razonamientos –digamos más "ingenieriles"– de Carnot, Kelvin y Clausius.

V. UNA AXIOMATIZACIÓN INSUFICIENTE

Precisamente las tentativas de refinar la axiomatización de Carathéodory en termodinámica, fueron arrojando poco a poco diversas sombras de duda sobre los procedimientos empleados. Una de ellas se cernía sobre un aspecto meramente matemático, lo que no deja de ser sorprendente dada la formación originaria de Carathéodory en matemática y no en física.

Ocurría que el nuevo método daba por descontada la infinita diferenciabilidad de los coeficientes de la forma lineal de Pfaff. Es decir, si tenemos

$$A_1(x_1, x_2,\ldots,x_n)dx_1 + A_2(x_1, x_2,\ldots,x_n)dx_2 + \ldots + A_n(x_1, x_2,\ldots,x_n)dx_n = 0, \qquad (8)$$

no hay motivos para esperar o exigir que los coeficientes A_j sean infinitamente diferenciables. De hecho, puede probarse [23] que basta con asegurar la existencia y continuidad de ciertas derivadas primeras para reconstruir la termodinámica desde un punto de vista analítico.

Otra inexactitud de raíz formal se relaciona con la caracterización de una escala absoluta de temperaturas, realizada a partir del segundo axioma termodinámico en conjunción con el teorema de Carathéodory, antes mencionado. Es verdad que de ellos se deduce la existencia de un factor integrante $1/T$, usualmente relacionado con la escala Kelvin. Pero también es cierto que esa función carece de algunas propiedades indispensables para el concepto termodinámico de temperatura. En primer lugar, Carathéodory no prueba que T sea una función creciente de una escala empírica cualquiera de temperatura θ [24, 25].

El rigor y la pertinencia del propio teorema de Carathéodory han sido puestos en tela de juicio por la revisión de algunos autores [26, 27, 28, 29]. En concreto se señala que el factor integrante $1/T$ tan solo tiene validez local. Por el contrario, una escala verdaderamente absoluta que sirva para definir de manera adecuada la entropía ha de tener una validez global. Es incluso posible estipular axiomas termométricos que conduzcan a una genuina escala absoluta de temperaturas, compatibles con las dos primeras leyes termodinámicas pero independientes de ellas [30].

Es muy posible que otro de los errores de Carathéodory surgiese como la confusión de un matemático que trata de organizar axiomáticamente una parcela de la física, olvidando que ésta, como ciencia de la naturaleza, presenta sus propias exigencias particulares, en general diferentes de las de la matemática pura. Esta apreciación se justifica recordando que cualquier rama de la física matemática puede construirse en términos de (*a*) una lista de cantidades primitivas, no definidas, y caracterizadas por las relaciones matemáticas estipuladas para ellas; (*b*) definiciones de otras cantidades a partir de los conceptos primitivos; (*c*) axiomas generales establecidos como relaciones generales satisfechos por las nociones primitivas y las cantidades definidas; y (*d*) teoremas demostrados concernientes a la teoría en su conjunto o a casos particulares matemáticamente bien especificados.

Los axiomas se consideran como principios generales o leyes físicas, por cuanto se refieren a todos los sistemas sometidos a la teoría. Para no estudiar sistemas particulares seleccionados puramente al azar, resulta más útil especificarlos mediante las llamadas relaciones constitutivas; esto es, restricciones que reducen el conjunto de todos los posibles sistemas abarcados por la teoría a una subclase concreta de ellos. La colección de todas las posibles relaciones constitutivas viene delimitada a su vez por los axiomas constitutivos, que son enunciados matemáticos sobre las variables participantes en los axiomas constitutivos. Los principios generales expresan propiedades comunes a todos los sistemas permitidos por la teoría, en tanto que las relaciones constitutivas formalizan la diversidad existente entre tales sistemas.

En su presentación axiomática de la termodinámica Carathéodory no logró distinguir entre principios generales y relaciones constitutivas. Donde Carnot, Kelvin o Clausius habían considerado procesos con cualquier velocidad apropiada, Carathéodory tan solo se ocupa de procesos cuasi-estáticos Y así ocurre porque confunde los enunciados referidos a una clase ampliamente general de sistemas en equilibrio, con las estrictas limitaciones sobre las funciones constitutivas que resultan de aplicar los axiomas de la termodinámica a sistemas que sufren algún tipo de proceso de evolución en el tiempo.

Una de las consecuencias de esta confusión repercute sobre el papel de los procesos adiabáticos en el nuevo método. Debido a su intento de expulsar de la termofísica la noción básica de "calor", Carathéodory presupone que existen tantas curvas adiabáticas de tantas clases como él necesite para sus propósitos formales. Es cierto que las adiabáticas, ya sea en termostática o en termodinámica, tienen una importancia capital. Pero parece que el matemático griego no advirtió que la existencia y características de tales curvas adiabáticas es una propiedad constitutiva deducida al aplicar a las ecuaciones diferenciales de la teoría las condiciones particulares implicadas por las funciones constitutivas que definen el sistema termodinámico.

Son los calores específicos y latentes de un cuerpo los que determinan la forma de las adiabáticas a través de las ecuaciones diferenciales correspondientes. Y aunque Carathéodory ni siquiera menciona los calores latentes en su formalización, de haberlo intentado no hubiese podido determinar la forma de las adiabáticas sin conocer la función energía del sistema en estudio. Esa función suele definirse en función de la temperatura y el volumen, a diferencia de las variables independientes utilizadas por Carathéodory, la presión y el volumen. Desde luego, no podría haberse servido de la función entropía ni de ninguna derivada con respecto a ella, ya que con el fin de probar la existencia de la entropía, Carathéodory había presupuesto desde el inicio la existencia de las curvas adiabáticas.

El error principal que subyace en esta línea de razonamiento, es el empeño de Carathéodory por definir el calor en términos del trabajo, expulsando con ello un concepto que consideraba confuso y oscuro. Este intento estaba condenado al fracaso desde el principio, puesto que, entre otros motivos, la mera aplicación de un trabajo mecánico sobre el sistema no puede explicar la diferencia de efectos físicos producidos por el suministro del mismo flujo de calor a distintas temperaturas. De nada sirve tratar de definir el calor como una clase de trabajo, sin advertir que –por ejemplo– los procesos adiabáticos son conceptos genuinamente primitivos en termodinámica, y por ello no se pueden deducir de argumentos mecánicos [31].

Como consecuencia de todo ello Carathéodory considera implícitamente que las variables mecánicas (presión y temperatura) bastan para definir cualquier sistema termodinámico, y de ahí resulta que sus axiomas no son aplicables al agua en su rango de comportamiento anómalo [32]. Por el contrario, autores pioneros como Carnot, Kelvin y Clausius adoptaron en sus suposiciones básicas la temperatura y el volumen como variables independientes, en función de las cuales operaban los calores específicos y latentes. Gracias a esa elección, sus suposiciones básicas se aplicaban a cualquier clase de fluidos, agua incluida, en todos sus rangos de comportamiento.

Llama especialmente la atención que un matemático tan competente como Carathéodory no tratase de formalizar la idea intuitiva de "grado de calor" (es decir, la noción cualitativa de cuán caliente está un objeto) recurriendo a una variedad unidimensional. Una carencia tal podía comprenderse en los pioneros de la termodinámica, pero no en un matemático que escribía cinco décadas después del histórico trabajo de Riemann sobre variedades diferenciables. Representando el grado de calor mediante una variedad unidimensional, se puede interpretar la temperatura como una aplicación sobre dicha variedad. Una escala será "absoluta" cuando a su carácter global una las propiedades deseables para el concepto físico de temperatura.

Pero sin duda la mayor controversia se cernió sobre el segundo axioma termodinámico en la formulación de Carathéodory. Como había dicho Planck al respecto, no parecía haber base empírica alguna para el célebre axioma de inaccesibilidad. Se trata de un postulado que se impone sin otra justificación que su aparente capacidad para desembocar en conclusiones coincidentes con hechos experimentales bien conocidos y aceptados. Obviamente, el propio axioma queda al margen de cualquier contrastación experimental, pues incluso en principio resulta imposible comprobar que en cada entorno de cualquier punto dado hay otros puntos que no pueden unirse con el primero mediante algún miembro de un conjunto infinito de trayectorias.

En agudo contraste con el método de Carathéodory, el planteamiento de Carnot –y en parte también el de Clausius– partía explícitamente de las propiedades deducidas al observar experimentalmente el comportamiento del calor en los cuerpos más sencillos. Se trataba de un procedimiento tan natural en termodinámica como el uso del péndulo simple en los desarrollos teóricos de la mecánica. Por este camino resulta posible demostrar la existencia no solo de la entropía, con todas sus propiedades usuales, sino también de la energía interna. Asimismo, se puede llegar a un tratamiento plenamente general de los sistemas reversibles, definido como el producto de la variedad unidimensional asociada con el grado de calor por la variedad n-dimensional del conjunto de estados del sistema. El calor no se define en modo alguno; se acepta como un término primitivo y a continuación se prueba que es interconvertible con el trabajo y la energía interna.

Las axiomatizaciones subsiguientes se extendieron en dos direcciones. Una de ellas se limitaba a seguir la estela de Carathéodory, considerando únicamente sistemas reversibles y discretos. El otro camino axiomático se abrió en la década de 1960, con el propósito de extender los conceptos y la estructura matemática de la termodinámica de sistemas en general, tanto deformables como sujetos a procesos irreversibles (disipación de calor, fricciones internas, etc.). Esta clase de formulaciones tienen la ventaja de que por sí mismas, al ser teorías de campos, especifican el efecto del entorno –una noción confusa en los trabajos pioneros de la termodinámica– a través de las correspondientes condiciones de contorno [33, 34, 35, 36].

Entonces se comprendió que en realidad eran plenamente aceptables problemas cuyo planteamiento se había juzgado antes fuera de lugar como: la propagación de ondas de presión en el interior de los cuerpos, el efecto de las deformaciones severas sobre la capacidad de los materiales de conducir calor o electricidad, la transferencia de calor como respuesta de un cuerpo a las tensiones internas o externas, o el transporte difusivo de materia y energía dependiendo de la velocidad de la deformación del sistema [37, 38].

Ya en el segundo tercio del siglo XX se comenzó a explorar la posibilidad de vincular la irreversibilidad típica de la termodinámica con la noción de "inestabilidad dinámica". Este género de inestabilidad es propio de sistemas gobernados por un tipo particular de ecuaciones diferenciales no lineales. Y es en la riqueza de los sistemas dinámicos no lineales donde muchos investigadores esperan encontrar la conexión entre los comportamientos reversibles e irreversibles de los fenómenos termodinámicos [39, 40].

V. CONCLUSIONES

El trabajo publicado en 1909 por Carathéodory fue el primer intento de organizar axiomáticamente el cuerpo de conocimientos que abarcaba la termodinámica en esos momentos. Por primera vez se empleaban las formas diferenciales de Pfaff en el ámbito de esta ciencia, para demostrar resultados que hasta entonces habían sido aceptados por pura evidencia empírica. Las demostraciones matemáticas, obviamente, no concedían una mayor legitimidad a los resultados experimentales de una ciencia natural, pero sí reforzaban la coherencia lógica de su estructura interna.

Justamente porque nada nuevo parecía añadir a la sustancia de su ciencia, la difusión del formalismo de Carathéodory se dió con mucha lentitud entre los especialistas en termodinámica. Muy pocos ponían en duda la pertinencia de la nueva formulación, si bien la mayoría la consideraban demasiado abstracta y poco pedagógica para enseñarla a estudiantes de un nivel no muy avanzado.

Sin embargo, los progresos realizados a lo largo del siglo XX sobre los aspectos teóricos de la termodinámica, comenzaron a revelar las deficiencias y errores en la axiomatización de Carathéodory. En los años en que el matemático griego presentó sus axiomas, existía una difusa convicción acerca de la imposibilidad de incluir en el terreno termodinámico los fenómenos irreversibles, y en general los procesos no lineales, alejados del equilibrio. Atravesado el ecuador del siglo XX quedó claro que no era así; una adecuada generalización de los principios de la termodinámica clásica permitía ocuparse de toda clase de procesos, lineales o no lineales, en equilibrio o fuera de él.

Esta perspectiva renovadora abrió la puerta a otras revisiones de la axiomatización de Carathéodory, y nuevas insuficiencias fueron saliendo a la luz. Desde errores meramente formales –requisitos matemáticos, como la existencia o continuidad de los coeficientes diferenciales– hasta conceptos malinterpretados o introducidos en contextos impropios, jalonaban la primera axiomatización de la termodinámica.

Curiosamente, las críticas a las que se vio sometida la obra axiomática de Carathéodory pasaron incluso más desapercibidas que la propia axiomatización en sus inicios.

Por una parte, los autores que aceptaban tales críticas consideraron innecesario introducir en sus textos la discusión de un método que parecía defectuoso. Por otro lado, quienes no compartían la desaprobación por el método de Carathéodory tampoco hicieron mención de sus posibles insuficiencias. La consecuencia de todo ello es que muy poco de las discusiones sobre su validez trascendieron a los estudiantes de termodinámica, salvo en cursos de elevada especialización.

Como sucede en muchas ocasiones, los errores suelen ser más instructivos que los aciertos, y así ocurre con la axiomatización termodinámica de Carathéodory. Por sí misma tiene el mérito de un trabajo pionero de formalización en un campo donde nadie antes lo había intentado. Muchos de sus errores y carencias pueden atribyuirse a un conocimiento insuficiente por parte del matemático griego de los aspectos físicos del tema objeto de axiomatización. Y otra parte de sus fallos, no pequeña, cabe atribuirla a la interpretación de la propia termodinámica que predominaba en aquellos tiempos, ajena a los procesos alejados del equilibrio. Hoy día, gracias a los avances tanto en el estudio de los sistemas no lineales como en los métodos de axiomatización, tenemos la posibilidad de contemplar con mayor claridad las virtudes y los defectos de la obra de Carathéodory, obteniendo con ello mejores enseñanzas que las proporcionadas por una ciega aceptación o un irreflexivo menosprecio.

REFERENCIAS

[1] Georgiadou, M., *Constantin Carathéodory: Mathematics and politics in turbulent times*, (Springer, Berlin, 2004).

[2] Caratheodory, C. *Untersuchungen uber die grundlagen der thermodynamik*, Math. Ann. **67**, 355-386 (1909).

[3] Chandrasekhar, S., *An Introduction to the study of stellar structure*, (University of Chicago Press, Chicago, 1939).

[4] Born, M., *Kritische betrachtungen zur traditionellen darstellung der thermodynamik*, Physik Z. **22** 218–224, 249–254, 282–286 (1921).

[5] Landé, A., *Handbuch der Physik*, Vol. 9, (Springer, Berlin, 1926).

[6] Planck, M., *Über die begrundung des zweiten hauptsatzes der thermodynamik*, S.B. Akad. Wiss. **53**, 453–463 (1926).

[7] Pauli, W., *Vorlesungen über thermodynamik und kinetische gastheorie*, (Boringhieri, Torino, 1962)

[8] Buchdahl, H. A., *On the principle of Carathéodory*, Am. J. Phys. **17**, 41–43 (1949a).

[9] Buchdahl, H. A., *On the theorem of Carathéodory*, Am. J. Phys. **17**, 44–46 (1949b).

[10] Buchdahl, H. A., *On the unrestricted theorem of Carathéodory and its applications in the treatment of the second law of thermodynamics*, Am. J. Phys. **17**, 212–218 (1949*c*).

[11] Buchdahl, H. A., *Integrability conditions and Carathéodory's theorem*, Am. J. Phys. **22**, 182–183 (1954).

[12] Buchdahl, H. A., *Simplification of a proof of Carathéodory's theorem*, Am. J. Phys. **23**, 65–66 (1955).

[13] Pippard, A. B., *Elements of Classical Thermodynamics*, (Cambridge University Press, New York, 1957).

[14] Turner, L. A., *Simplification of Carathéodory's treatment of thermodynamics*, Am. J. Phys. **28**, 781–786 (1960).

[15] Sears, F. W., *A simplified simplification of Carathéodory's treatment of thermodynamics*, Am. J. Phys. **31**, 747–752 (1963).

[16] Landsberg, P. T., *A deduction of Carathéodory's principle from Kelvin's principle*, Nature **201**, 485–486 (1964).

[17] Pippard, A. B., *Response and Stability: An Introduction to the Physical Theory*, (Cambridge University Press, London, 1985).

[18] Landsberg, P. T., Tikhonov A. N. and Landberg, P. T., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, (Dover, New York, 1991).

[19] Landsberg, P. T. (ed.), *The Enigma of Time*, (Hilger, London, 1983).

[20] Sears, F. W., *An introduction to thermodynamics, the kinetic theory of gases, and statistical mechanics*, (Addison-Wesley, 2nd Edition, Reading, MA, 1953).

[21] Sears, F. W. and Salinger, G.L., *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Mechanics*, (Addison-Wesley, 3rd Edition, Reading, MA, 1976).

[22] Landsberg, P.T., *Foundations of thermodynamics*, Rev. Mod. Phys. **28**, 363–392 (1956).

[23] Truesdell, C. and Bharatha, S., *The concepts and logic of classical thermodynamics as a theory of heat engines rigorously developed upon the Foundation Laid by S. Carnot and F. Reech*, (Springer-verlag, New York, 1977).

[24] Cooper, J. L. B., *The foundations of thermodynamics*, Journal of Mathematics Analysis and its Applications, **17**, 172-193 (1967).

[25] Walter, J., *On the definition of the absolute temperature – a reconciliation of the classical method with that of Carathéodory*, Proceedings of the Royal Society (London) A **82**, 87-94 (1978).

[26] Whaples, G., *Carathéodory's temperature equations*, Journal of Rational Mechanics and Analysis **80**, 333-385 (1982).

[27] Bernstein, B., *Proof of Catahéodory's local theorem and its global application to thermostatics*, Journal of Mathematical Physics **1**, 222-224 (1960).

[28] Boyling, J., *An axiomatic approach to classical thermodynamics*, Proceedings of the Royal Society (London) A **329**, 35-70 (1972).

[29] Serrin, J., *Conceptual analysis of the classical second laws of thermodynamics*, Archive for Rational Mechanics and Analysis **70**, 355 -371 (1979).

[30] Truesdell, C., *Absolute temperaturas as a conse-quence of Carnot's General Axiom*, Archive for History of Exact Sciences **20**, 357-380 (1979).

[31] Tisza, L., *Generalized thermodynamics*, (MIT Press, Cambridge, USA, 1966).

[32] Thomson, J. S. and Hartka, T. J., *Strange Carnot cycles*, American Journal of Physics **30**, 26-33, 388-389 (1962).

[33] Müller, I., *Thermodynamik. die grundlagen der materialtheorie*, (Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, 1973).

[34] Wilmański, K., *Foundations of phenomenological thermodynamics*, (Pafistwowe Wydawnistwo Naukowe, Warsaw, 1974).

[35] Astarita, G., *An introduction to non-linear continuum thermodynamics*, (Società Editrice di Chimica, Milano, 1975).

[36] Owen, D., *A first course in the mathematical foundations of thermodynamics*, (Springer-Verlag, New York, 1984).

[37] Ericksen, J., *A thermokinetic view of stability*, International Journal of Solids and Structure **2**, 573-580 (1966).

[38] Wang, J., *Modern thermodynamics based on the extended carnot theorem,* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2011).
[39] Onsager, L., *The collected works of Lars Onsager,* (World Scientific., Singapur, 1996).
[40] Kondepudi, D. and Prigogine, I., *Modern thermodynamics. from heat engines to dissipative structures*, (J. Wiley & Sons, New York, 1998).