UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EXPRESIONES PFAFFIANAS EN FISICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE FISICO PRESENTA

DORA ELENA LEDESMA CARRION

MEXICO, D.F. 1988

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

R E S U M E N

El objetivo de esta tesis es determinar si se puede extender el teorema de Carathéodory, así como ilustrar la teoría de Pfaff para ecuaciones en la física. Esto nos lleva a plantearnos la siguiente pregunta: ¿Podría tener significado físico un problema en física el cual no cumpla la condición de integrabilidad?

En el capítulo 1 se expone la teoría de Pfaff para ecuaciones diferenciales y debido a que algunas demostraciones y ejercicios son detallados y tediosos se darán en el apéndice B.

En el capítulo 2 se da la aplicación de la teoría de Pfaff a la termodinámica, siguiendo la formulación de Carathéodory.

En el capítulo 3 se discute sobre las teorías termodinámicas tanto de Gibbs como de Carathéodory.

En el capítulo 4 se dan las conclusiones del trabajo.

El esquema de la tesis aparece en la siguiente hoja.

T E S I S

APENDICE C. *Ejemplos y desarrollos correspondientes al cap. 2.*

APENDICE D. *Definiciones pertinentes.*

INDICE *Por capitulos.*

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Se comenzará con un repaso de algunas nociones de cálculo diferencial e integral que nos ayudarán a comprender la teoría de Pfaff para ecuaciones diferenciales.

REGIONES (de integracion) DEL TIPO 1.- Supóngase que existen dos funciones continuas con valores reales

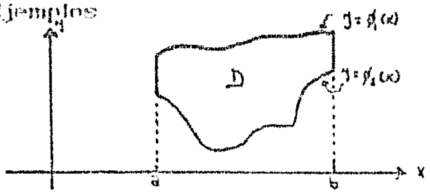
$$\phi_1, \phi_2 : [\, a, b \,] \to \mathbb{R}$$

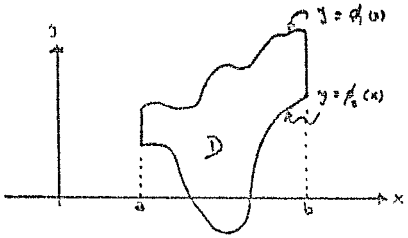
que satisfacen

$$\phi_2(t) \leq \phi_1(t) \quad \forall\, t \in [\, a, b \,]$$

Sea D el conjunto de todos los puntos (x,y) tal que $x \in [\, a, b \,]$, $\phi_2(x) \leq y \leq \phi_1(x)$.

Ejemplos





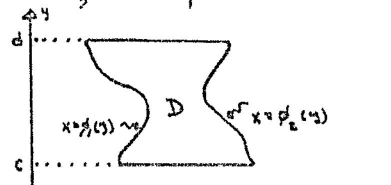
REGIONES DEL TIPO 2.- Si existen funciones continuas

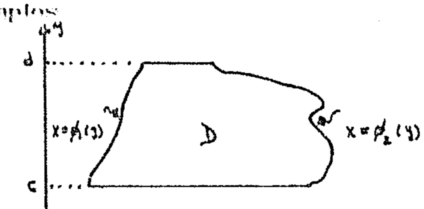
$$\phi_1, \phi_2 : [\, c, d \,] \to \mathbb{R}$$

tales que D es el conjunto de puntos (x,y) que satisfacen

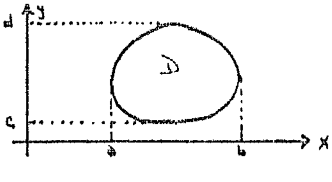
$$y \in [\, c, d \,], \quad \phi_2(y) \leq x \leq \phi_1(y)$$

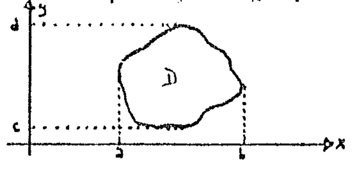
donde $\phi_2(t) \leq \phi_1(t)$, $t \in [\, c, d \,]$ Ejemplos





REGIONES DEL TIPO 3.- Son regiones del tipo 1 y 2. Ejemplos





A continuación se definirán las integrales de trayectoria (que son integrales de funciones escalares) sobre curvas parametrizadas, las cuales son independientes de la parametrización.

INTEGRAL DE TRAYECTORIA.- La integral de una función

$$f(x,y,z):\ \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$$

a lo largo de la trayectoria

$$\sigma : I = [a,b] \to \mathbb{R}^3$$

de clase C^1 y si la función compuesta

$$t \to f(\ x(t),\ y(t),\ z(t)\ )$$

es continua en I. Se define esta integral por la ecuación

$$\int_\sigma f = \int_a^b f \circ \sigma \ \|\sigma'\| \ dt \qquad (1)$$

donde $\sigma(t) = [\ x(t),\ y(t), z(t)\ ]$.

Si σ es solo C^1 a trozos, o $f \circ \sigma$ es continua a pedazos, aún podemos tener (1) partiendo I en subintervalos sobre los cuales el integrando sea continuo, sumando las partes.

INTEGRAL DE LINEA.- Sea $\mathbb{F}$ un campo vectorial en $\mathbb{R}^3$, continuo en la trayectoria C^1,

$$\sigma[a,b] \to \mathbb{R}^3$$

Se define

$$\int_\sigma \mathbb{F} = \int_a^b \mathbb{F} \circ \sigma \cdot \sigma' \ dt$$

Si σ es continua a pedazos se procede de manera análoga como en el caso de la integral de trayectoria.

Si se supone que para una σ particular existe f tal que $f \circ \sigma = \mathbb{F}[\sigma(t)] \cdot \mathbb{T}(t)$ donde

$$\mathbb{T}(t) = \sigma'(t) / \|\sigma'(t)\|$$

es el vector tangente unitario (con lo que $\sigma' \neq 0$).

Así $\mathbb{F} \cdot \mathbb{T}$ es la componente de $\mathbb{F}$ tangente a la curva. Por la definición de integral de línea de un campo vectorial $\mathbb{F}$ a lo largo de una trayectoria σ se ve que la integral de línea es igual a la integral de trayectoria de una función escalar f con valores reales, igual a la componente tangencial de $\mathbb{F}$ en los puntos de σ, es decir,

$$\int_{\sigma} \mathbb{F} = \int_{a}^{b} \left[\mathbb{F} \circ \sigma \cdot \sigma' / \|\sigma'\|\right] \|\sigma'\| \, dt$$

$$= \int_{a}^{b} \mathbb{F} \circ \sigma \cdot \mathbb{T} \, \|\sigma'\| \, dt$$

$$= \int_{\sigma} f_{\sigma}$$

Por lo que la integral de línea de $\mathbb{F}$ es realmente una integral de una función particular f con valores reales a lo largo de σ.

REPARAMETRIZACION.- Sea $h: I \to I_1$ una función C^1 con valores reales que manda biunivocamente a un intervalo $I=[a,b]$ en otro intervalo $I_1=[a_1,b_1]$. Sea

$$\sigma: I_1 \to \mathbb{R}^3$$

una trayectoria C^1 a trozos. Entonces a la composición $\rho = \sigma \circ h : I \to \mathbb{R}^3$ se le llama reparametrización de σ.

Se distinguen dos tipos de reparametrizaciones. Si $\sigma \circ h$ es una reparametrización de σ, entonces

$$\sigma \circ h(a) = \sigma(a_1) \quad \text{y} \quad \sigma \circ h(b) = \sigma(b_1)$$

$$\sigma \circ h(a) = \sigma(b_1) \quad \text{y} \quad \sigma \circ h(b) = \sigma(a_1)$$

en el primer caso, se dice que la reparametrizacion preserva la orientación. En el segundo, se dice que la invierte.

TEOREMA 1- Sea $\mathbb{F}$ un campo vectorial continuo en la treyectoria C^1 $\sigma:[a,b] \to \mathbb{R}^3$ y sea $\rho:[a,b] \to \mathbb{R}^3$ una reparametrización de σ. Si ρ preserva la orientación, entonces

$$\int_{\rho} \mathbb{F} = \int_{\sigma} \mathbb{F}$$

mientras ρ invierte la orientacion, entonces

$$\int_{\rho} \mathbb{F} = - \int_{\sigma} \mathbb{F}$$

TEOREMA 2.- Sea σ C^1 a pedazos, f una función continua (con valores reales) en la imagen de σ, y sea ρ cualquier parametrización de σ. Entonces

$$\int_\sigma f(x,y,z)ds = \int_\rho f(x,y,z)ds$$

Por otro lado, un campo vectorial $\mathbb{F}$ es un campo vectorial gradiente si $\mathbb{F} = \nabla f$ para cualquier función f con valores reales, así

$$\mathbb{F} = \partial f/\partial x \; e_1 + \partial f/\partial y \; e_2 + \partial f/\partial z \; e_3$$

donde $\left\{ e_1, e_2, e_3 \right\}$ es la base canónica.

Supóngase que

$$G,g:[a,b] \to \mathbb{R}$$

son funciones continuas con valores reales tal que $G' = g$. Entonces por el teorema fundamental del cálculo

$$\int_a^b g(x)dx = G(b)-G(a)$$

así, el valor de la integral de g depende sólo del valor de G en los extremos del intervalo.

NOTA 1.- Si $\mathbb{F} = \nabla f$ entonces sólo depende de los puntos extremos, i.e., no depende de la trayectoria. ¿El inverso es válido?

TEOREMA 3.- Sea $f:\mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ de C^1 y que $\sigma:[a,b] \to \mathbb{R}^3$ es una trayectoria C^1 a trozos. Entonces

$$\int_\sigma \nabla f = f(\sigma(b)) - f(\sigma(a))$$

Una curva simple se define como la imagen de una función

$$\sigma: I \to \mathbb{R}^3$$

C^1 a trozos que sea uno a uno en I. Así, una curva simple es la que no se intersecta a sí misma. Si I=[a,b], los puntos $\sigma(a)$ y $\sigma(b)$ son llamados extremos de la curva. Cada curva simple tiene dos orientaciones o direcciones asociadas. Si P y Q son los extremos de la curva, entonces se puede considerar C dirigida de P a Q o de Q a P.

Una curva simple cerrada es la imagen de una función C^1 a pedazos $\sigma:[a,b] \to \mathbb{R}^3$ que sea uno a uno en [a,b] y satisfaga $\sigma(a)=$

(b). Si σ satisface la condición anterior pero no es necesariamente uno a uno en I, su imagen se llama curva cerrada.

Si $\mathscr{C}$ es una curva simple orientada o una curva simple orientada cerrada se define

$$\int_{\mathscr{C}} \mathbb{F} = \int_{\sigma} \mathbb{F} \quad y \quad \int_{\mathscr{C}} f = \int_{\sigma} f$$

donde σ es una parametrización que preserva la orientación de $\mathscr{C}$. Estas integrales no dependen de la elección de σ siempre y cuando σ sea uno a uno (excepto quizá en los extremos). Si

$$\mathbb{F} = P(x,y,z)\, e_1 + Q(x,y,z)\, e_2 + R(x,y,z)\, e_3$$

entonces en notación de forma diferencial

$$\int_{\mathscr{C}} \mathbb{F} = \int_{\mathscr{C}} P\ dx + Q\ dy + R\ dz$$

TEOREMA DE GREEN.- El teorema de Green relaciona una integral de línea a lo largo de una curva cerrada $\mathscr{C}$ en el plano $\mathbb{R}^2$ con una integral doble sobre la región cuya frontera es $\mathscr{C}$.

Si consideramos a $\mathscr{C}$ con la orientación contraria al sentido en que se mueven las manecillas del reloj, la denotaremos por $\mathscr{C}^+$.

LEMA 1.- Sea $\mathscr{D}$ una región del tipo 1 y sea $\mathscr{C}$ su frontera. Supóngase que $P:\mathscr{D} \to \mathbb{R}$ es C^1. Entonces

$$\int_{\mathscr{C}^+} P\ dx = -\int \partial P/\partial y\ \ dxdy$$

LEMA 2.- Sea $\mathscr{D}$ una región del tipo 2 con frontera $\mathscr{C}$. Entonces si $Q:\mathscr{D} \to \mathbb{R}$ es C^1

$$\int_{\mathscr{C}^+} Q\ dy = \int \partial Q/\partial x\ \ dxdy$$

Utilizando los resultados de los lemas 1 y 2 se prueba el teorema de Green.

TEOREMA 4 (DE GREEN).- Sea $\mathscr{D}$ una región del tipo 3 y sea $\mathscr{C}$ su frontera. Sean $P,Q:\mathscr{D} \to \mathbb{R}$ C^1, entonces

$$\int_{\mathscr{C}^+} P\ dx + Q\ dy = \int_{\mathscr{D}} \left(\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y\right) dxdy$$

Se usará la notación $\partial\mathscr{D}$ para la curva orientada $\mathscr{C}^+$.

TEOREMA 5.- Si $\mathscr{C}$ es una curva simple que acota una región a la que se aplique el teorema de Green, entonces el área de la región $\mathscr{D}$ acotada por $\mathscr{C}$ es

$$A = 1/2 \int_{\partial\mathcal{D}} x\, dx - y\, dy$$

TEOREMA 6 (FORMA VECTORIAL DEL TEOREMA DE GREEN).- Sea $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^2$ una región del tipo 3 y sea $\partial\mathcal{D}$ su frontera. Sea $\mathbb{F} = P\ \hat{e}_1 + Q\ \hat{e}_2$ un campo vectorial C^1 en $\mathcal{D}$. Entonces

$$\int_{\partial\mathcal{D}} \mathbb{F} = \int_{\mathcal{D}} \left(\nabla \times \mathbb{F} \right) \cdot \hat{e}_3\ dA$$

Aún hay otras formas del teorema de Green posibles de generalizarse a $\mathbb{R}^3$.

TEOREMA 7 (DE LA DIVERGENCIA EN EL PLANO).- Sea $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^2$ una región del tipo 3 y sea $\partial\mathcal{D}$ su frontera. Denótese por $\hat{N}$ la normal unitaria exterior a $\partial\mathcal{D}$ que está dada por

$$\hat{N} = \left[y'(t),\ x'(t) \right] \div \left([x'(t)]^2 + [y'(t)]^2 \right)^{1/2}$$

si $\sigma:[a,b] \to \mathbb{R}^2$, $t \mapsto \sigma(t) = [x(t), y(t)]$ es una parametrización de $\partial\mathcal{D}$.

Sea $\mathbb{F} = P\ \hat{e}_1 + Q\ \hat{e}_2$ un campo vectorial C^1 en $\mathcal{D}$. Entonces

$$\int_{\partial\mathcal{D}} \mathbb{F} \cdot \hat{N} = \int_{\mathcal{D}} \operatorname{div} \mathbb{F}$$

EL TEOREMA DE STOKES.- Relaciona la integral de línea de un campo vectorial a lo largo de una curva cerrada simple $\mathcal{C}$ en $\mathbb{R}^3$ con una integral sobre una superficie S cuya frontera es $\mathcal{C}$.

Considérese una superficie S que es la gráfica de una función $f(x,y)$, así S está parametrizada por

$$x = u\ ;\ y = v\ ;\ z = f(u,v) = f(x,y)$$

para (u,v) en algún dominio $\mathcal{D}$. La integral de una función vectorial $\mathbb{F}$ sobre S viene dada como

$$\int_S \mathbb{F} = \int_{\mathcal{D}} \left[F_1 \left(-\ \partial z/\partial x \right) + F_2 \left(-\ \partial z/\partial y \right) + F_3 \right] dxdy$$

donde $\mathbb{F} = F_1\ \hat{e}_1 + F_2\ \hat{e}_2 + F_3\ \hat{e}_3$ y $\mathcal{D}$ es una región cuya frontera es una curva cerrada simple y a la cual se aplica el teorema de Green.

Sea $\sigma:[a,b] \to \mathbb{R}^2$, $\sigma(t) = [x(t),\ y(t)]$ una parametrización de $\partial\mathcal{D}$. Se define la curva frontera ∂S como la curva cerrada simple orientada que sea la imágen de la función

$$\eta : t \mapsto [x(t), y(t), f(x(t), y(t))],$$

con la orientación inducida por η.

TEOREMA 8 (DE STOKES PARA GRAFICAS).- Sea S una superficie orientada definida por una función C^2, $z = f(x,y)$, $(x,y) \in \mathcal{D}$ y sea $\mathbb{F}$ un campo vectorial C^1 en S. Entonces si ∂S denota la curva frontera orientada de S como se definió, se tiene

$$\int_S \mathrm{rot}\, \mathbb{F} = \int_S \nabla \times \mathbb{F} = \int_{\partial S} \mathbb{F}$$

NOTA 2.- $\int_{\partial S} \mathbb{F}$ es la integral a lo largo de ∂S de la componente tangencial de $\mathbb{F}$, mientras que $\int_S \mathbb{G}$ es la integral sobre S de $\mathbb{G}\cdot\hat{N}$, la componente normal de $\mathbb{G}$. Así el teorema de Stokes afirma que la integral de la componente normal del rotacional de un campo vectorial $\mathbb{F}$ sobre una superficie S es igual a la integral de la componente tangencial de $\mathbb{F}$ a lo largo de la frontera ∂S.

Campos vectoriales conservativos son aquellos que satisfacen cualesquiera de las condiciones del siguiente teorema.

TEOREMA 9.- Sea $\mathbb{F}$ un campo vectorial C^1 definido en $\mathbb{R}^3$ excepto quizá para un número finito de puntos. Las siguientes condiciones para $\mathbb{F}$ son todas equivalentes:

i) Para cada curva cerrada orientadas $\mathscr{C}$, $\int_{\mathscr{C}} \mathbb{F} = 0$.

ii) Para dos curvas simples orientadas cualesquiera $\mathscr{C}_1$ y $\mathscr{C}_2$, con los mismos extremos,

$$\int_{\mathscr{C}_1} \mathbb{F} = \int_{\mathscr{C}_2} \mathbb{F}.$$

iii) $\mathbb{F}$ es el gradiente de alguna función f; esto es, $\mathbb{F} = \nabla f$ (y si $\mathbb{F}$ tiene algún punto excepcional en donde no está definida, entonces f tampoco esta definida).

iv) $\nabla\times\mathbb{F} = 0$.

NOTA 3.- No se permiten puntos excepcionales en el plano $\mathbb{R}^2$. El teorema 9 puede probarse del mismo modo si $\mathbb{F}$ sólo está definida y es C^1 en un conjunto convexo abierto en $\mathbb{R}^2$ ó $\mathbb{R}^3$.

OBSERVACION 1.- Un conjunto $\mathcal{D}$ es convexo si $P,Q \in \mathcal{D}$ implica que la recta que une a P y Q pertenece a $\mathcal{D}$.

Por la misma demostración, el teorema 9 también es válido para los campos vectoriales suaves $\mathbb{F} \in \mathbb{R}^2$. Sin embargo, en este caso $\mathbb{F}$ no puede tener puntos excepcionales; esto es, $\mathbb{F}$ debe ser suave en todas partes.

Si $\mathbb{F} = P\,e_1 + Q\,e_2$, entonces

$$\nabla \times \mathbb{F} = \left[\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y\right] e_3$$

y por lo tanto la condición $\nabla \times \mathbb{F} = 0$ se reduce a

$$\partial Q/\partial x = \partial P/\partial y$$

Así

COROLARIO 1.- Si $\mathbb{F}$ es un campo vectorial C^1 en $\mathbb{R}^2$ de la forma $\mathbb{F} = P\,e_1 + Q\,e_2$ con $\partial P/\partial y = \partial Q/\partial x$, entonces $\mathbb{F} = \nabla f$ para alguna $f \in \mathbb{R}^2$.

TEOREMA 10.- Si $\mathbb{F}$ es un campo vectorial C^1 en $\mathbb{R}^3$ con div $\mathbb{F} = 0$, entonces existe un campo vectorial C^1, $\mathbb{G}$, con $\mathbb{F} = \text{rot}\ \mathbb{G}$.

NOTA 4.- Se advierte que a diferencia de $\mathbb{F}$ en el teorema 9, no se permite que el campo vectorial $\mathbb{F}$ del teorema 10 tenga algún punto excepcional. Por ejemplo, el campo de fuerza gravitacional $\mathbb{F} = -GMr/r^3$ tiene la propiedad de que div $\mathbb{F} = 0$ y aún así no existe $\mathbb{G}$ para la cual $\mathbb{F} = \nabla \times \mathbb{G}$. El teorema 10 no se aplica porque el campo de fuerza gravitacional $\mathbb{F}$ no está definido en el cero.

FORMAS DIFERENCIALES.

DEFINICION 1.- Sea K un conjunto abierto en $\mathbb{R}^3$. Una 0-forma sobre K es una función con valores reales $f: K \to \mathbb{R}$. Supóngase que f es C^1 cada vez que diferenciemos una vez y supóngase tambien que es C^2 cada vez que diferenciemos dos veces.

Se cumplen las siguientes propiedades:

a) Sean f_1, f_2 dos 0-formas tal que $f_1 + f_2$ es otra 0-forma.

b) f_1, f_2 se multiplican y su producto $f_1 f_2$ es otra 0-forma.

EJEMPLOS.

$$f_1(x,y,z) = x^2 + \operatorname{sen} xy \;;\; f_2(x,y,z) = xy^2z$$

$$\Rightarrow \quad f_1 + f_2 = x^2 + \operatorname{sen} xy + xy^2z = (f_1 + f_2)(x,y,z)$$

$$f_1 f_2 = x^3y^2z + xy^2z\operatorname{sen} xy = (f_1 f_2)(x,y,z)$$

DEFINICION 2.- Las 1-formas basicas son las expresiones dx, dy, dz. Considérese por ahora sólo como símbolos formales. Una 1-forma w en un conjunto abierto K es una combinación lineal formal

$$w = P(x,y,z)\,dx + Q(x,y,z)\,dy + R(x,y,z)\,dz$$

donde P,Q y R son funciones con valores reales en K. La expresión P dx significa la 1-forma $P\ dx + 0\ dy + 0\ dz$, y análogamente para Q dy y R dz, así

$$P\ dx + Q\ dy + R\ dz = R\ dz + P\ dx + Q\ dy, \text{ etc.}$$

Las 1-formas tienen las siguientes propiedades:

a) Sean ω_1 y ω_2 dos 1-formas dadas por

$$\omega_i = P_i dx + Q_i dy + R_i dz,\ i = 1,2$$

$$\Rightarrow \quad \omega_1 + \omega_2 = (P_1 + P_2)dx + (Q_1 + Q_2)dy + (R_1 + R_2)dz$$

es otra 1-forma.

b) Dada una 0-forma f y una 1-forma ω, se construye la 1-forma $f\omega$ definida por

$$f\omega = (fP)dx + (fQ)dy + (fR)dz$$

EJEMPLOS.

Sean

$f(x,y,z) = xy + yz + xz$, $\omega_1 = (x^2+y^2)dx + (z^2+y)dy + z dz$ y

$\omega_2 = dx + (a^2-z^2)dy + y^2xz^{3/2}dz$

entonces

$$(\omega_1 + \omega_2) = (x^2+y^2+1)dx + (a^2+y)dy + (xy^2z^{3/2}+z)dz$$

$$f\omega_1 = (xy+yz+xz)(x^2+y^2)dx + (xy+yz+xz)(z^2+y)dy + z(xy+yz+xz)dz$$

DEFINICION 9.- Las 2-formas básicas son las expresiones formales dxdy, dydz, dzdx. Nótese que aparecen en pares cíclicos.

Una 2-forma η en K es una expresión de la forma

$$\eta = F\ dxdy + G\ dydz + H\ dzdx$$

donde F,G y H son funciones en K con valores reales. También es irrelevante el orden en que se sumen. La expresión F dxdy es la 2-forma $F\ dxdy + 0\ dydz + 0\ dzdx$, y análogamente para las otras.

Tienen las siguientes propiedades:

a) Si η_1 y η_2 son dos 2-formas, su suma es otra 2-forma

$$\eta_i = F_i\ dxdy + G_i\ dydz + H_i\ dzdx\ ,\ i=1,2$$

$$\eta_1 + \eta_2 = (F_1+F_2)dxdy + (G_1+G_2)dydz + (H_1+H_2)dzdx$$

b) Si f es una 0-forma se puede construir el producto $f\eta$ que es otra 2-forma

$$f\eta = (fF)dxdy + (fG)dydz + (fH)dzdx$$

DEFINICION 4.- Una 3-forma básica es una expresión formal dxdydz (en orden cíclico). Una 3-forma v en un conjunto abierto $K \subset \mathbb{R}^3$, es una expresión de la forma $v=f(x,y,z)dxdydz$, donde f es una función en K con valores reales.

NOTA 5.- Aunque se pueden sumar dos 0-formas, 1-formas, 2-formas, 3-formas, NUNCA se sumarán una k-forma con una l-forma si $k\neq l$. Y para formar el producto nótese que sólo se multiplica una 0-forma con alguna k-forma.

Nótese que las 0-formas son precisamente funciones sobre K con valores reales. Esto nos da la pauta a una interpretación geométrica de las k-formas, con $k\geq 1$.

Dado un conjunto abierto $K \subset \mathbb{R}^3$, se distinguen cuatro tipos de subconjuntos de K:

a) Puntos en K.

b) Curvas simples orientadas y curvas cerradas simples orientadas $\mathscr{C}$ en K.

c) Superficies orientadas $S \subset$ K.

*d)*Subregiones elementales $R \subset$ K.

Sea $\omega=P(x,y,z)\,dx + Q(x,y,z)\,dy + R(x,y,z)\,dz$ una 1-forma en K y sea $\mathscr{C}$ una curva simple orientada. El número real que ω asigna a $\mathscr{C}$ dado por

$$\int_{\mathscr{C}} \omega \quad \int_{\mathscr{C}} Pdx + Qdy + Rdz \qquad (2)$$

es la integral de línea de una campo vectorial $\mathbb{F}=P\hat{e}_1+ Q\hat{e}_2+ R\hat{e}_3$ sobre la trayectoria $\mathscr{C}$.

(2) no depende de la elección de la parametrización σ.

Se puede integrar una 2-forma ω en K como una regla que asigne a cada curva $\mathscr{C} \subset$ K un número (*); y para una 3-forma como una regla que asocia un número real a cada subregión elemental K (**). Las reglas para asociar numero real a curvas, superficies y regiones estan ontenidas completamente en las expresiones formales que se han definido.

(*) Esto es: $\int_S \eta = \int_S Fdxdy + Gdydz + Hdzdx$

$$= \int_{\mathcal{D}} \Big\{ F\left[x(u,v),y(u,v),z(u,v)\right] \partial(x,y)/\partial(u,v) +$$

$$G\left[x(u,v),y(u,v),z(u,v)\right] \partial(y,z)/\partial(u,v) +$$

$$H\left[x(u,v),y(u,v),z(u,v)\right] \partial(z,x)/\partial(u,v) \Big\} du\,dv$$

donde $\partial(x,y)/\partial(u,v) = \begin{vmatrix} \partial x/\partial u & \partial x/\partial v \\ \partial y/\partial u & \partial y/\partial v \end{vmatrix}$ y análogamente las demás.

(**) Para interpretar las 3-formas como funciones en las subregiones elementales de K. Sea $v = f(x,y,z)dxdydz$

$$\int_{\mathcal{R}} v = \int_{\mathcal{R}} f(x,y,z)dxdydz$$

que es sólo la integral triple ordinaria de f sobre $\mathcal{R}$.

ALGEBRA DE FORMAS.

Si w es una k-forma en K, $0 \leq k+l \leq 3$ existe un producto llamado cuña, $w \wedge n$, de w y n que es una $(k+l)$-forma en K. El producto cuña satisface las siguientes leyes:

a) Para cada k existe una k-forma cero con la propiedad de que $0+w = w$ $\forall$ k-forma w, y $0 \wedge n = 0$ $\forall$ l-forma n si $0 \leq k+l \leq 3$.

b) (Distributividad) Si f es una 0-forma, entonces

$$(fw_1 + w_2) \wedge n = f(w_1 \wedge n) + (w_2 \wedge n)$$

c) (Anticonmutatividad) $w \wedge n = (-1)^{kl} (n \wedge w)$.

d) (Asociatividad) w_1, w_2, w_3 son k_1, k_2, k_3-formas, respectivamente, $k_1 + k_2 + k_3 \leq 3$, entonces

$$w_1 \wedge (w_2 \wedge w_3) = (w_1 \wedge w_2) \wedge w_3$$

e) (Homogeneidad respecto de funciones) Si f es una 0-forma, entonces

$$w \wedge (f\, n) = (f\, w) \wedge n = f\,(w \wedge n)$$

f) Son válidas las siguentes reglas de multiplicación para las 1-formas:

$$dx \wedge dy = dx\, dy$$

$$dy \wedge dx = -\, dx\, dy = (-1)\, (dx \wedge dy)$$

$$dy \wedge dz = dy\, dz = (-1)\, (dz \wedge dy)$$

$$dz \wedge dx = dz\, dx = (-1)\, (dx \wedge dz)$$

$$dx \wedge dx = 0$$

$$dy \wedge dy = 0$$

$$dz \wedge dz = 0$$

$$dx \wedge (dy \wedge dz) = (dx \wedge dy) \wedge dz = dx\, dy\, dz$$

g)Si f es una 0-forma y w es cualquier *k*-forma, entonces $f \wedge w = f\, w$.

Con estas propiedades se puede encontrar un producto único de cualquier *l*-forma w, si $0 \leq k + l \leq 3$.

La derivada de una *k*-forma es una (*k*+1)-forma si $k < 3$ y la derivada de una 3-forma siempre es cero. Si w es una *k*-forma, se denotará la derivada de w por dw. La operación d tiene las propiedades siguientes:

1) Si $f:K \to \mathbb{R}$ es una 0-forma, entonces

$$df = \partial f/\partial x\, dx + \partial f/\partial y\, dy + \partial f/\partial z\, dz$$

2) (Linealidad) Si w_1 y w_2 son *k*-formas, entonces

$$d(w_1 + w_2) = dw_1 + dw_2$$

3) Si w es una *k*-forma y n es una *l*-forma

$$d(w \wedge n) = (dw \wedge n) + (-1)^l (w \wedge dn)$$

4) $d(dw) = 0$ y $d(dx) = d(dy) = d(dz) = 0$, ó simplemente, $d^2 = 0$.

Estas propiedades nos permiten diferenciar cualquier forma de manera única.

Los siguentes dos ejemplos se encuentran resueltos en el apéndice A.

Ejemplo 1.- Sea $w = P(x,y)\, dx + Q(x,y)\, dy$, encontrar dw.

Ejemplo 2.- Sea $w = P(x,y,z)\, dx + Q(x,y,z)\, dy + R(x,y,z)\, dz$, encontrar dw.

Si consideramos 2m + 1 funciones $f_\alpha(x_1, x_2, \ldots, x_n)$,

$g_\alpha(x_1,\ldots,x_n)$; $\alpha = 1,\ldots,m$; y $\Omega(x_1,\ldots,x_n)$, $n,m \in \mathbb{Z}^+$, las cuales dependen de n-variables $(x_1,\ldots,x_n)$ y son infinitamente diferenciables. La expresión

$$d\Omega + g_\alpha df_\alpha \equiv \omega$$

es llamada una forma Pfaffiana.

Si $\Omega \equiv 0$, entonces simplemente se tendrá

$$\omega = g_\alpha df_\alpha, \text{ i.e.,}$$

$$\omega = g_1 df_1 + \ldots + g_m df_m$$

En el presente trabajo estamos interesados en el caso especial en que $\omega=0$ y las $f_\alpha(x_1,\ldots,x_2)$ son de la forma $f_1= x_1$; ...; $f_n= x_n$, esto es, expresiones de la forma

$$\sum_{\alpha=1}^{n} g_\alpha(x_1,\ldots,x_n)\, dx_\alpha = 0$$

Estas son llamadas ecuaciones Pfaffianas, y se estudiaran en el capitulo 1.

CAPITULO 1

Como se mencionó en la introducción, en este capítulo se hablará de las ecuaciones diferenciales ordinarias del tipo de Pfaff. Dichas ecuaciones son de la forma

$$\sum_{i=1}^{n} F_i(x_1,x_2,\ldots,x_n)\ dx_i = 0 \qquad (1)$$

donde los coeficientes de las dx_i pueden o no ser funciones de todas las n-variables x_i.

I.1.

Primero se estudiará el caso en dos variables, para ello (1) toma la forma

$$P(x,y)\ dx + Q(x,y)\ dy = 0 \qquad (2)$$

El problema consiste en encontrar una función $\sigma=\sigma(x,y)$ tal que la integral de línea de (2) sea $\sigma(x,y)=c$, c una constante. Pero esto no es fácil ya que (2) en general no es una diferencial exacta. En el caso afirmativo se tendrá $P\ dx + Q\ dy = d\sigma$, tal que

$$\int_{\mathcal{C}} P\ dx + Q\ dy = \sigma(\mathbf{r}_2) - \sigma(\mathbf{r}_1)$$

siendo $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ los puntos extremos de la trayectoria $\mathcal{C}$.

En general

$$P\ dx + Q\ dy = dW \qquad (3)$$

siendo dW una diferencial no exacta. Si dividimos dW por una función $\tau=\tau(x,y)$ tal que $dW/\tau = d\sigma$, se podrá obtener la primitiva $\sigma(x,y)=c$, y por consiguiente las soluciones a nuestro problema, las cuales serán una familia mono-paramétrica de curvas en $\mathbb{R}^2$. A $\tau(x,y)$ se le llama denominador integrante y se requiere que sea no nulo. Así (2) toma la forma

$$P/\tau\ dx + Q/\tau\ dy = 0 \qquad (4)$$

Nótese que esto no altera en nada las soluciones de la ecuación original (2) pues esta se encuentra igualada a cero, y (3) hereda las soluciones de (4).

Para encontrar la condición de exactitud se tiene:

$$P\ dx + Q\ dy = d\sigma = 0 \qquad (5)$$

pero

$$d\sigma = \partial\sigma/\partial x \; dx + \partial\sigma/\partial y \; dy$$

entonces

$$P = \partial\sigma/\partial x \quad y \quad Q = \partial\sigma/\partial y$$

además

$$\partial P/\partial y = \partial^2\sigma/\partial y\partial x \quad y \quad \partial Q/\partial x = \partial^2\sigma/\partial x\partial y$$

igualando estas dos últimas expresiones llegamos a que

$$\underline{\partial P/\partial y = \partial Q/\partial x} \qquad (6)$$

La expresión (6) es la condición de exactitud.

Ahora bien, si las funciones P y Q son interpretadas como un vector $\vec{A}$, tal que $\vec{A} = [P(x,y), Q(x,y)]$ y $d\vec{r} = [dx, dy]$ la ecuación (2) toma la forma $\vec{A}\cdot d\vec{r}=0$. Esta ecuación le especifica a cada punto (x,y) la dirección $d\vec{r}$ la cual es perpendicular al vector $\vec{A}$. Así cuando se integre y se obtenga $\sigma(x,y) = c$, se verá que las tangentes en los puntos que pertenezcan a dicha familia de curvas vendrán dadas por

$$dy/dx = - P(x,y)/Q(x,y) \qquad (7)$$

Si ahora se utiliza la ecuación (3) igualada a cero y se requiere integrarla, se tiene que encontrar el denominador integrante τ que la haga exacta, entonces

$$dW/\tau = P/\tau \; dx + Q/\tau \; dy = \partial\sigma/\partial x \; dx + \partial\sigma/\partial y \; dy = d\sigma = 0 \qquad (8)$$

comparando

$$\partial\sigma/\partial x = P/\tau \quad y \quad \partial\sigma/\partial y = Q/\tau$$

$$\Rightarrow \quad \partial^2\sigma/\partial y\partial x = \partial(P/\tau)/\partial y = \partial^2\sigma/\partial x\partial y = \partial(Q/\tau)/\partial x$$

desarrollando

$$P \; \partial(1/\tau)/\partial y + 1/\tau \; \partial P/\partial y = Q \; \partial(1/\tau)/\partial x + 1/\tau \; \partial Q/\partial x$$

agrupando

$$1/\tau \; [\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y] = - Q \; \partial(1/\tau)/\partial x + P \; \partial(1/\tau)/\partial y \quad (9)$$

Del desarrollo anterior, es claro que se debe resolver (9) para encontrar el factor integrante, y como se observa no es fácil. Los casos más sencillos son cuando:

a) $\tau(x,y)$ es una constante; *b)* $\tau(x,y)=\tau(x)$; *c)* $\tau(x,y)=\tau(y)$; *d)* $\tau(x,y)=T(x)S(y)$. Pero en general $\tau=\tau(x,y)$ y se requiere algún método de ecuaciones diferenciales parciales para resolver (9).

La existencia de $\tau(x,y)$ se debe a que a lo largo de las curvas $\sigma(x,y)=c$, las diferenciales $d\sigma$ y dW son nulas.

Esto se visualiza de la manera siguiente:

$\mathbb{A}\cdot dr=0$ especifica una pendiente dada por (7) la cual es la pendiente de la curva-solución $\sigma=\sigma(x,y)=c$ en el punto (x,y), para dW y $d\sigma$ es la misma, i.e., son paralelas:

$$dW = P(x,y)\ dx + Q(x,y)\ dy = 0$$

$$\Rightarrow \quad dy/dx = -P/Q \quad \text{y}$$

$$d\sigma = dW/\tau = P/\tau\ dx + Q/\tau\ dy = 0$$

$$\Rightarrow \quad dy/dx = -(P/\tau)/(Q/\tau) = -P/Q$$

y como la pendiente de una recta en $\mathbb{R}^2$ existe, si y sólo si el dominio no tiene puntos excepcionales.

Ahora bien, si la ecuación (3) admite un factor de integración se puede encontrar una infinidad de ellos ya que si se reemplaza σ por otra función, digamos $S[\sigma(x,y)]$, luego $S=C_1$ (siendo C_1 una constante) representará otra vez las soluciones de la ecuación diferencial (3). En este caso

$$dS = dS/d\sigma\ dW/\tau = 1/\tau\ dS/d\sigma\ dW = 1/T(x,y)\ dW$$

siendo $T(x,y) = \tau(x,y)\ d\sigma/dS$.

<u>Resumiendo:</u> En el caso de dos variables siempre se puede encontrar el denominador integrante $\tau(x,y)$ y una infinidad de ellos; siempre y cuando el dominio de integración no tenga puntos excepcionales.

Ejemplos de ecuaciones Pfaffianas en dos y tres variables aparecen en el apéndice B.

I.2

Si ahora se considera la ecuación Pfaffiana en tres variables, (1) toma la forma

$$P(x,y,z)\ dx + Q(x,y,z)\ dy + R(x,y,z)\ dz = 0 = dW \quad (2)$$

con $\mathbb{A}=[P(x,y,z),Q(x,y,z),R(x,y,z)]$ y $dr=[dx,dy,dz]$.

Análogamente como se trabajó en la sección I.1 se encontrará la condición de exactitud.

$$P\ dx + Q\ dy + R\ dz = d\sigma = \partial\sigma/\partial x\ dx + \partial\sigma/\partial y\ dy + \partial\sigma/\partial z\ dz$$

entonces

$$\partial\sigma/\partial x = P;\ \partial\sigma/\partial y = Q;\ \partial\sigma/\partial z = R$$

$$\partial^2\sigma/\partial y\partial x = \partial P/\partial y;\ \partial^2\sigma/\partial x\partial y = \partial Q/\partial x;\ \partial^2\sigma/\partial x\partial z = \partial R/\partial x$$

$$\partial^2\sigma/\partial x\partial z = \partial P/\partial z;\ \partial^2\sigma/\partial z\partial y = \partial Q/\partial z;\ \partial^2\sigma/\partial y\partial z = \partial R/\partial y$$

de donde

$$\partial P/\partial y = \partial Q/\partial x;\ \partial P/\partial z = \partial R/\partial x;\ \partial Q/\partial z = \partial R/\partial y$$

entonces

$$\partial P/\partial y - \partial Q/\partial x = 0;\ \partial P/\partial z - \partial R/\partial x = 0;\ \partial Q/\partial z - \partial R/\partial y = 0$$

esto es

$$\nabla\times\mathbb{A} = \hat{e}_1\left[\partial R/\partial y - \partial Q/\partial z\right] + \hat{e}_2\left[\partial P/\partial z - \partial R/\partial x\right] + \hat{e}_3\left[\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y\right] = 0$$

Por lo que la condición de exactitud es

$$\nabla \times \mathbb{A} = 0 \qquad (3)$$

Se hace notar que si una ecuación de Pfaff no es exacta, no implica que no sea integrable. Así pues la condición de integrabilidad viene dada por el siguiente teorema.

TEOREMA 1.- Una condición necesaria y suficiente para que la ecuación diferencial Pfaffiana $\mathbb{A}\cdot d\mathbf{r}=0$ sea integrable es que $\mathbb{A}\cdot\nabla\times\mathbb{A}=0$.

<u>Demostración.</u>

La condición es necesaria porque:

Dada la ecuación Pfaffiana $\mathbb{R}\cdot\nabla\times\mathbb{R}=0$ integrable, existe $\tau\neq 0$ tal que

$$\tau\mathbb{A} = \nabla\sigma$$

luego

$$\text{rot. grad } \sigma = 0$$

$$\text{rot. } (\tau\mathbb{A}) = 0$$

así que

$$\tau\mathbb{A} \cdot \text{rot.}(\tau\mathbb{A}) = 0$$

pero

$$\tau\mathbb{A} \cdot \text{rot.}(\tau\mathbb{A}) = \tau^2 \cdot (\mathbb{A} \cdot \text{rot.}\mathbb{A})$$

por lo que

$$\tau^2 \cdot (\mathbb{A} \cdot \text{rot.}\mathbb{A}) = 0$$

como $\tau \neq 0$

$$\mathbb{A} \cdot \mathrm{rot}\mathbb{A} = 0 \qquad (4)$$

La condición es suficiente porque:

Tomando $\tau=1$ y procediendo de manera análoga que en la condición anterior

$$\mathbb{R} = \nabla\sigma \Rightarrow \mathrm{rot.\ grad}\sigma = 0 \Rightarrow \nabla\times\mathbb{R}=0$$

(Fin del teorema 1)

Otra demostración aparece en el apéndice A.

Ahora se dará un ejemplo en el que no existe el factor de integración y al final se probará que dicha ecuación no cumple la condición de integrabilidad.

<u>Ejemplo 1.</u> Sea $dW = -y\,dx + x\,dy + k\,dz = 0$, k una constante.

Sea $\tau(x,y,z)$

Si esta expresión admite un factor de integración se tendrá

$$\partial\sigma/\partial x = -y/\tau,\ \partial\sigma/\partial y = x/\tau,\ \partial\sigma/\partial z = k/\tau$$

$$\partial^2\sigma/\partial y\partial x = \partial(-y/\tau)/\partial y = -1/\tau + y/\tau^2\ \partial\tau/\partial y$$

$$\partial^2\sigma/\partial x\partial y = \partial(x/\tau)/\partial x = 1/\tau - x/\tau^2\ \partial\tau/\partial x$$

luego

$$-1/\tau + y/\tau^2\ \partial\tau/\partial y = 1/\tau - x/\tau^2\ \partial\tau/\partial x$$

$$y/\tau^2\ \ \partial\tau/\partial y + x/\tau^2\ \ \partial\tau/\partial x = 2/\tau$$

obtenemos

$$y\ \partial\tau/\partial y + x\ \partial\tau/\partial x = 2\tau \qquad (5)$$

Análogamente:

$$\partial^2\sigma/\partial x\partial z = \partial(k/\tau)/\partial x = -k/\tau^2\ \partial\tau/\partial x$$

$$\partial^2\sigma/\partial z\partial x = \partial(-y/\tau)/\partial z = y/\tau^2\ \partial\tau/\partial z$$

igualándolas

$$-k/\tau^2\ \partial\tau/\partial x = y/\tau^2\ \partial\tau/\partial z$$

$$\partial\tau/\partial x = -y/k\ \partial\tau/\partial z \qquad (6)$$

$$\partial^2\sigma/\partial z\partial y = \partial(x/\tau)/\partial z = -x/\tau^2\ \partial\tau/\partial z$$

$$\partial^2\sigma/\partial y\partial z = \partial(k/\tau)/\partial y = -k/\tau^2\ \partial\tau/\partial y$$

De estas dos últimas ecuaciones se obtiene

$$-x/\tau^2\ \partial\tau/\partial z = -k/\tau^2\ \partial\tau/\partial y$$

$$x/k\ \partial\tau/\partial z = \partial\tau/\partial y \qquad (7)$$

Sustituyendo (6) y (7) en (5)

$$y(x/k\ \partial\tau/\partial z) + x(-y/k\ \partial\tau/\partial z) = 2\tau$$

Los términos izquierdos de la ecuación anterior se anulan por lo que $2\tau=0 \Rightarrow \tau=0$ que contradice la hipótesis de que $\tau(x,y)\neq 0$.

$\therefore$ No existe el denominador integrante para que sea una diferencial exacta.

Si ahora aplicamos el criterio de integrabilidad:

$\mathbb{A} = [-y,x,k] \Rightarrow \nabla \times \mathbb{A} = [0,0,2]$. De donde $\mathbb{A} \cdot \nabla \times \mathbb{A} = 2k \neq 0$.

$\therefore$ No es integrable. (Nótese que tampoco es exacta)

Así pues, en tres variables puede o no existir el denominador integrante. Esto también ocurre para el caso de más variables dado que la condición de integrabilidad vendrá dada por un conjunto de ecuaciones como se verá en la sección 1.3.

Mas adelante se darán los métodos de integración para el caso de tres variables, y para ello se verá si es válido tratar una de las variables como parámetro y trabajar implícitamente con ella.

Si la variable z es tratada como una constante, la ecuación (2) tendrá la forma $P(x,y,z)\ dx + Q(x,y,z)\ dy = 0$. La cual se reduce al caso de dos variables y como se vió esta admite el denominador integrante por lo que se tendrán soluciones de la forma $U(x,y,z) = c_1$, donde c_1 puede depender de z, así pues

$$\partial U/\partial x = \tau P,\ \partial U/\partial y = \tau Q \qquad (8)$$

Sustituyendo (8) en (2)

$$P\ dx + Q\ dy + R\ dz = 0$$

$$1/\tau\ \left[\partial U/\partial x\ dx + \partial U/\partial y\ dy + \tau R\ dz\right] = 0$$

como $\tau\neq 0$

$$\partial U/\partial x\ dx + \partial U/\partial y\ dy + \tau R\ dz = 0$$

$$\partial U/\partial x\ dx + \partial U/\partial y\ dy + \partial U/\partial z\ dz + (\tau R - \partial U/\partial z)\ dz = 0$$

Sea $K = \tau R - \partial U/\partial z$, por lo que la penúltima ecuación es equivalente a $dU + K\ dz = 0$.

Del teorema 1, $\tau\mathbb{A} \cdot \nabla \times \tau\mathbb{A} = 0$, donde

$$\tau\mathbb{A} = [\tau P,\tau Q,\tau R] = [\partial U/\partial x,\partial U/\partial y,\partial U/\partial z + K] = \nabla U + [0,0,K]$$

$$\nabla\times\tau\mathbb{A}=\left[\partial(\tau R)/\partial y - \partial(\tau Q)/\partial z,\partial(\tau P)/\partial z - \partial(\tau R)/\partial x,\partial(\tau Q)/\partial x - \partial(\tau P)/\partial y\right]$$

Obsérvese que

$$\partial(\tau Q)/\partial z = \partial(\partial U/\partial y)/\partial z = \partial^2 U/\partial z\partial y$$

y que

$$\partial K/\partial y = \partial(\tau R - \partial U/\partial z)/\partial y = \partial(\tau R)/\partial y - \partial^2 U/\partial y\partial z$$

Así la primera componente del rotacional equivale a $\partial K/\partial y$.

Análogamente

$$\partial(\tau P)/\partial z = \partial(\partial U/\partial x)/\partial z = \partial^2 U/\partial z\partial x$$

$$\partial K/\partial x = \partial(\tau R - \partial U/\partial z)/\partial x = \partial(\tau R)/\partial x - \partial^2 U/\partial x\partial z$$

luego

$$\partial(\tau P)/\partial z - \partial(\tau R)/\partial x = \partial K/\partial x$$

y por último

$$\partial(\tau Q)/\partial x = \partial(\partial U/\partial y)/\partial x = \partial^2 U/\partial x\partial y$$

$$\partial(\tau R)/\partial y = \partial(\partial U/\partial z)/\partial y = \partial^2 U/\partial y\partial z$$

por lo tanto

$$\nabla \times \tau\mathbb{A} = [\partial K/\partial y,-\partial K/\partial x,0]$$

así

$$\tau\mathbb{A} \cdot \nabla \times \tau\mathbb{A} = \left[\partial U/\partial x,\partial U/\partial y,\partial U/\partial z + K\right] \cdot \left[\partial K/\partial y,-\partial K/\partial x,0\right]$$

$$= \partial U/\partial x\ \partial K/\partial y - \partial U/\partial y\ \partial K/\partial x \qquad (10)$$

Luego la condición $\mathbb{A}\cdot\nabla\times\mathbb{A} = 0$ es equivalente a la relación $\partial(U,K)/\partial(x,y) = 0$

donde esta última expresión es equivalente a (10).

Haciendo un paréntesis con el siguiente teorema:

TEOREMA 2.- Una condición necesaria y suficiente para que exista entre dos funciones $U(x,y)$ y $V(x,y)$ una relación $F(U,V)=0$, no involucrando a x ó a y explícitamente es que $\partial(U,V)/\partial(x,y) = 0$.

La demostración aparece en el apéndice B.

Aplicando el teorema anterior, se tiene que entre U y K existe una relación independiente de x y y pero no necesariamente de z. En otras palabras, K puede ser expresada como una función $K(U,z)$. La ecuación $dU + K\,dz = 0$ es de la forma

$$dU/dz + K(U,z) = 0$$

que tiene solución $\Phi(U,z)=c$, donde c es una constante. Reemplazando U por su expresión en términos de x,y,z se obtiene la solución $F(x,y,z) = c$ mostrando que la ecuación original (2) es integrable.

Una vez establecido que la ecuación es integrable solo falta determinar el denominador integrante apropiado $\tau(x,y,z)$.

Es interesante ver el significado geométrico de la integrabilidad. Las funciones $y=y(x)$ y $z=z(x)$ constituyen una solución de la ecuación (2) si reducen la ecuación a una identidad en x. Geométricamente tal solución es una curva cuya dirección tangencial μ en el punto $P=(x,y,z)$ es perpendicular a la línea λ cuyos cosenos directores son proporcionales a $\mathbb{A}$ (ver figura 1) y de aquí la tangente a una curva integral se desliza en el disco ρ el cual es ortogonal a λ y cuyo centro está en P.

Por otro lado, una curva que pasa por P es una curva integral de la ecuación si su tangente en P se localiza en ρ.

Cuando la ecuación es integrable, la curva se encuentra sobre la familia mono-paramétrica de superficies $\sigma(x,y,z)=c$.

Cualquier curva sobre una de estas superficies automáticamente será una curva integral de la ecuación (2). La condición de integrabilidad puede ser pensada como la condición para que el disco ρ se acople a formar una familia mono-paramétrica de superficies.

Los metodos de integración para el caso de tres variables en los que se requiere que se cumpla la condición de integrabilidad son los siguientes. Los ejemplos aparecen en el apéndice B.

1) *Por Inspección*. En particular si la ecuación es tal que $\nabla\times\mathbb{A}=0$, entonces $\mathbb{A}$ debe ser de la forma $\mathbb{A}=\nabla f$, y la ecuación $\mathbb{A}\cdot dr=0$ es equivalente a

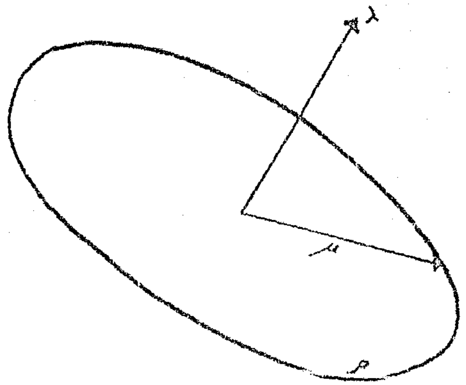
$$\nabla f\cdot dr=0 \Rightarrow \partial f/\partial x\, dx + \partial f/\partial y\, dy + \partial f/\partial z\, dz = 0 = df$$

siendo la diferencial de f exacta por lo tanto la primitiva será $f(x,y,z)=c$.

2) *Variables Separables*. En ciertos casos es posible escribir la ecuación diferencial Pfaffiana en la forma $P(x)\, dx + Q(y)\, dy + R(z)\, dz = 0$ en cuyo caso las superficies integrales estan dadas por

$$\int P(x)\, dx + \int Q(y)\, dy + \int R(z)\, dz = c$$

3) *Una Variable Separable*. Puede pasar que una variable sea separable, digamos z, en cuyo caso la ecuación es de la forma



Interpretación Geométrica
de la integrabilidad.

Figura 1.

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

así $\nabla\times A = [0, 0, \partial Q/\partial x - \partial P/\partial y]$. Por lo que la condición de integrabilidad implicará que $\partial Q/\partial x = \partial P/\partial y$, esto es, $P dx + Q dy = d\omega$ es una diferencial exacta y la condición se reduce a $d\omega + R(z)dz = 0$ con primitiva

$$\omega(x,y) + \int R(z)\,dz = c$$

D) *Ecuaciones Homogéneas.* La ecuación Pfaffiana es homogénea si las funciones P,Q,R son homogéneas en x,y,z del mismo grado n. Haciendo las sustituciones

$$y = ux \quad y \quad z = vx \quad \Rightarrow \quad dy = u\,dx + x\,du \quad y \quad dz = v\,dx + x\,dv$$

obtenemos

$$x^n\left\{P(1,u,v)\,dx + Q(1,u,v)[u\,dx + x\,du] + R(1,u,v)[v\,dx + x\,dv]\right\} = 0$$

para $x \neq 0$ y agrupando términos en x y dx

$$dx\,[P + uQ + vR] + x\,[Q\,du + R\,dv] = 0$$

$$dx/x + (Q\,du + R\,dv)/(P + uQ + vR) = 0$$

con $P + uQ + vR \neq 0$

Sean $A(u,v) = Q/(P + uQ + vR)$; $B(u,v) = R/(P + uQ + vR)$

$$dx/x + A\,du + B\,dv = 0$$

que puede ser resuelta por el método C.

E) *Método de Natani.* Pensemos en la variable z como si fuera un parámetro, así la ecuación (2) se reduce a

$$P(x,y,\underline{z})\,dx + Q(x,y,\underline{z})\,dy = 0$$

la cual siempre admite un denominador integrante y por lo tanto se tendrán soluciones de la forma $\phi(x,y,\underline{z}) = c_1$, siendo c_1 una constante. La solución de (2) es de la forma $\Phi(\phi,\underline{z}) = c_2$ donde c_2 es una constante y esta ecuación puede ser escrita como $\phi(x,y,z) = \varphi(z)$. Para determinar $\varphi(z)$ obsérvese que si damos a la variable x un valor fijo, digamos α, entonces $\phi(\alpha,y,z) = \varphi(z)$ es solución de

$$Q(\alpha,y,z)\,dy + R(\alpha,y,z)\,dz = 0. \qquad (11)$$

Y una solución de (11) por métodos de ecuaciones diferenciales de primer orden es $K(y,z) = c$.

Como $\phi(\alpha,y,z) = \varphi(z)$ y $K(y,z) = c$ representan soluciones generales de (11) estas deben ser equivalentes y podemos eliminar, digamos a y, de ellas y obtener una expresión para la función $\varphi(z)$. Así podemos obtener la solución de (2).

Resumiendo. En el caso de tres variables la ecuación diferencial de Pfaff puede o no admitir factor de integración, es decir, puede o no ser integrable. La condición de integrabilidad viene dada por la expresión $\mathbb{A}\cdot\nabla\times\mathbb{A}=0$, siendo $\mathbb{A}$ el vector formado por los coeficientes de las diferenciales.

Si una ecuación admite un denominador o factor de integración puede encontrarse una infinidad de ellos, esto nos lleva a que la primitiva no es única (Ver ejemplos en el apéndice B).

Como ya se mencionó, el hecho de que $\nabla\times\mathbb{A}=0$ nos dice que la ecuación es una diferencial exacta con primitiva f (ver método de inspección), i.e., $\mathbb{A}=\nabla f$. Ahora bien, si $\nabla\times\mathbb{A}\neq 0$ pero $\mathbb{A}\cdot\nabla\times\mathbb{A}=0$ esto implica que $\tau\mathbb{A}=\nabla f'$, siendo f' una función escalar. El inverso es válido dado que si la ecuación es integrable, esta admitirá a τ, el factor de integración, tal que $\tau\mathbb{A}\cdot dr=0=d\sigma$ siendo $d\sigma$ exacta, entonces $\nabla\times\tau\mathbb{A}=0$ por lo que $\tau\mathbb{A}=\nabla f'$. El inverso es inmediato.

Por lo tanto no hay que confundir exactitud con integrabilidad.

1.3

Para el caso de más de tres variables se tiene:

$$dW = \sum_{i=1}^{n} F_i \, dx_i = 0 \qquad (1)$$

y

$$d\sigma = \sum_{i=1}^{n} \partial\sigma/\partial x_i \, dx_i \qquad (2)$$

Por lo que para la condición de exactitud se requerirá que (1) se iguale a (2), esto es

$$F_i = \partial\sigma/\partial x_i \qquad (3)$$

Diferenciando con respecto a x_j y $j\neq i$

$\partial F/\partial x = \partial^2\sigma/$de que $\nabla\times\mathbb{A}=0$ nos dice^2 que la
ecuación es una diferencial exacta con primitiva f (ver método de inspección), i.e., $\mathbb{A}=\nabla f$. Ahora bien, si $\nabla\times\mathbb{A}\neq 0$ pero $\mathbb{A}\cdot\nabla\times\mathbb{A}=0$ esto implica que $\tau\mathbb{A}=\nabla f'$, siendo f' una función escalar. El inverso es válido dado que si la ecuación es integrable, esta admitirá a τ, el factor de integración, tal que $\tau\mathbb{A}\cdot dr=0=d\sigma$ siendo $d\sigma$ exacta, entonces $\nabla\times\tau\mathbb{A}=0$ por lo que $\tau\mathbb{A}=\nabla f'$. El inverso es inmediato.

Por lo tanto no hay que confundir exactitud con integrabilidad.

Para el caso de más de tres variables se tiene:

$$dW_i = \sum_{i=1}^{n} F_i\, dx_i = \partial\, \sigma/\partial x_i \partial x_j = \partial(\tau' F_i)/\partial x_j$$

$$= \partial(\partial\sigma/\partial x_i)/\partial x_j$$

$$= \partial^2 \sigma/\partial x_j \partial x_i$$

entonces

$$\tau'\partial F_j/\partial x_i + F_j \partial\tau'/\partial x_i = \tau'\partial F_i/\partial x_j + F_i \partial\tau'/\partial x_j$$

de donde

$$\tau'\,(\partial F_j/\partial x_i - \partial F_i/\partial x_j) = F_i\ \partial\tau'/\partial x_j - F_j\ \partial\tau'/\partial x_i \quad (6)$$

similarmente para i,j y j,k:

$$\tau'\,(\partial F_i/\partial x_k - \partial F_k/\partial x_i) = F_k\ \partial\tau'/\partial x_i - F_i\ \partial\tau'/\partial x_k \quad (7)$$

$$\tau'\,(\partial F_k/\partial x_j - \partial F_j/\partial x_k) = F_j\ \partial\tau'/\partial x_k - F_k\ \partial\tau'/\partial x_j \quad (8)$$

multiplicando (6) por F_k, (7) por F_j y (8) por F_i:

$$F_k\ \tau'\,(\partial F_j/\partial x_i - \partial F_i/\partial x_j) = \underline{F_k F_i\ \partial\tau'/\partial x_j} - \underline{F_k F_j\ \partial\tau'/\partial x_i}$$

$$F_j\ \tau'\,(\partial F_i/\partial x_k - \partial F_k/\partial x_i) = \underline{F_j F_k\ \partial\tau'/\partial x_i} - \underline{F_j F_i\ \partial\tau'/\partial x_k}$$

$$F_i\ \tau'\,(\partial F_k/\partial x_j - \partial F_j/\partial x_k) = \underline{F_i F_j\ \partial\tau'/\partial x_k} - \underline{F_i F_k\ \partial\tau'/\partial x_j}$$

sumándolas

$$\tau'\left\{F_k(\partial F_j/\partial x_i - \partial F_i/\partial x_j) + F_j(\partial F_i/\partial x_k - \partial F_k/\partial x_i) + F_i(\partial F_k/\partial x_j - \partial F_j/\partial x_k)\right\} = 0$$

como $\tau'\neq 0$, reordenando terminos y tomando $A_{i,j,k}=[F_i,F_j,F_k]$, se llega a

$$(A\ \cdot\ \nabla \times A)_{i,j,k} = 0;\ i,j,k=1,2,3,\ldots,n;\ i\neq j\neq k$$

Esta última expresión es la condición de **integrabilidad, la** cual es un conjunto de ecuaciones acopladas.

CONCLUSIONES.

1) En dos variables existe el factor de integración siempre y cuando esté especificada la dirección $dy/dx = -P/Q$ *lo cual significa la no existencia de puntos excepcionales.*

2) En tres variables no siempre existe r *ya que geométricamente una superficie tiene asociada un gradiente, el cual no siempre está bien definido, esto es, puede o no existir* f *tal que* $\mathbb{A} = \nabla f$.

3) Para más de tres variables la condición de integrabilidad es un sistema de ecuaciones acopladas dadas por $\mathbb{A}_{i,j,k} \cdot \nabla \times \mathbb{A}_{i,j,k} = 0$ *cuyo significado geométrico ya no es tan claro. Y la condición de exactitud ya no vendría dada por* $\nabla \times \mathbb{A}_{i,j,k} = 0$ *dado que no implicaría* $\mathbb{A}_{i,j,k} = \nabla f_{i,j,k}$. *Recuérdese que el rotacional no está definido para más de tres variables.*

CAPITULO 2

En el presente capitulo se expondrá la teoria termodinámica de Carathéodory siendo su base matemática la teoria de Pfaff expuesta en el capitulo anterior.

Cuando se trata de estudiar "algo", en este caso desde el punto de vista termodinámico, es necesario primero definir lo que se va a tomar como sistema así como el tipo de paredes que lo delimitarán. Las definiciones pertinentes aparecen en el apéndice D.

Caratheodory da una teoria termodinámica axiomatizada comenzando con las definiciones de los tipos tanto de sistemas como de paredes, las cuales en forma esquematizada aparecen abajo.

SISTEMAS TERMODINAMICOS

1) Aislados.
No hay comunicación con el exterior, i.e., no hay transferencia de energía ni de materia entre el sistema y sus alrededores.

2) Cerrados.
Hay intercambio de energía pero no de materia entre el sistema y sus alrededores.

3) Abiertos.
Hay intercambio tanto de energía como de materia entre el sistema y sus alrededores.

TIPOS DE PAREDES

1) Adiabaticas.
La cual es restrictiva al paso de energía térmica.

2) Diatermicas.
La cual permite el paso de energía térmica.

De los diferentes estados en los que se encuentra un sistema el que nos lleva a dar una teoria completa y simple son los estados de equilibrio. Ahora el problema se reduce a las siguientes preguntas: ¿Qué es un estado de equilibrio? ¿Qué nos conduce a él?

Para obtener las condiciones de equilibrio Caratheodory introduce el concepto de la "división en subsistemas", cuyas paredes permiten el paso de cierta forma de energía, la cual forza una nueva relación entre los parámetros de los subsistemas en los cuales se dividió. Por simplicidad se considerará la división en dos subsistemas, cada uno de los cuales estará completamente caracterizado en términos de su presión (p_i) y su volúmen (v_i), con $i=1,2$ respectivamente para cada subsistema.

Así que, para que exista equilibrio entre los dos subsistemas, la relación que debe existir dependerá únicamente de la naturaleza de los dos subsistemas, por lo que los cuatro parámetros deben cumplir con una relación de la forma

$$F(p_1,v_1,p_2,v_2) = 0 \qquad (1)$$

Esta es la condición de equilibrio, la cual puede ser extendida a un número mayor de subsistemas por medio de la propiedad transitiva: Si dos subsistemas estan separadamente en equilibrio térmico con otro subsistema, luego cuando estos estén en contacto térmico estarán en equilibrio (Esta ley fue enunciada en esta forma primeramente por Joseph Black). Esto nos lleva al concepto de temperatura empírica: Si (p_1,v_1), (p_2,v_2), $(\underline{p}_1,\underline{v}_1)$ y $(\underline{p}_2,\underline{v}_2)$ definen dos estados distintos de dos sistemas diferentes y si ambos (p_1,v_1) y (p_2,v_2) estan en equilibrio térmico con $(\underline{p}_1,\underline{v}_1)$, esto es,

$$F(p_1,v_1,\underline{p}_1,\underline{v}_1) = 0 \quad y \quad F(p_2,v_2,\underline{p}_1,\underline{v}_1) = 0$$

y si más adelante (p_1,v_1) esta en equilibrio térmico con $(\underline{p}_2,\underline{v}_2)$, es decir,

$$F(p_1,v_1,\underline{p}_2,\underline{v}_2) = 0$$

entonces (p_2,v_2) estará en equilibrio térmico con $(\underline{p}_2,\underline{v}_2)$, es decir,

$$F(p_2\ ,v_2,\underline{p}_2,\underline{v}_2) = 0$$

Pero esto solamente es posible si y sólo si la relación

$$F(p_i,v_i,\underline{p}_i,\underline{v}_i) = 0$$

tiene la forma

$$t(p_i,v_i) - \underline{t}(\underline{p}_i,\underline{v}_i) = 0$$

esto nos lleva a que $t_1 = \underline{t}_1 = t_2$ por lo que $t_2 = \underline{t}_2$. Nótese que esta condición se cumple cuando los cuerpos están en contacto termico y en equilibrio. Por lo que t_i y $\underline{t}_i$ son las temperaturas empiricas de los sistemas en sus respectivos estados. Los valores t y $\underline{t}$ definen sobre una escala arbitraria la temperatura empírica de los dos sistemas, las cuales definen en los planos (p,v) y $(\underline{p},\underline{v})$ una familia mono-paramétrica de curvas las cuales son llamadas "ISOTERMAS".

Si la escala de temperatura es seleccionada y definida, pueden entonces escogerse cualesquiera dos de las tres variables p,v,t como variables independientes definiendo el estado del sistema. Así también dos funciones arbitrarias de las variables físicas p,v y t serán suficientes para especificar un estado del sistema.

Otro conjunto de definiciones se dan respecto al tipo de proceso termodinámico, estos son:

$$\text{TIPO DE PROCESO}\begin{cases}1)\ \text{Estacionarios.}\\[2ex] 2)\ \text{No-estacionarios.}\begin{cases}a)\ \text{Cuasi-estático.}\\ b)\ \text{No-cuasi-estático.}\end{cases}\end{cases}$$

El proceso estacionario es aquel que no depende del tiempo.

El proceso cuasi-estático es el que ocurre de manera infinitamente lenta de tal forma que el sistema puede ser considerado como pasando a través de una serie continua de estados de equilibrio. Son generalmente referidos como "procesos reversibles" debido a que, en general, procesos cuasi-estáticos pueden conducirse en sentido inverso.

NOTA 1.- Un caso de proceso reversible puede ser un cuasi-estático. No todo proceso cuasi-estático es reversible y todo proceso reversible es llevado a cabo de manera cuasi-estática. Por lo que no se puede dar la equivalencia entre cuasi-estático y reversible, aunque Carathéodory lo hace desde un punto de vista generalizado.

El proceso no-cuasi-estático es aquel que es llevado a cabo de tal manera que sus estado no son una sucesión de estados de equilibrio, por lo que una trayectoria no puede ser definida.

Ejemplos de estos procesos aparecen en el apendice C.

Los experimentos de Joule establecen que: En un proceso adiabático para llevar a un cuerpo de un estado inicial a otro final, tiene que hacerse un trabajo mecánico (ó un equivalente eléctrico), el cual es independiente de cómo el cambio se ha llevado a cabo dependiendo únicamente de los estados inicial y final. Esto es,

$$U_f - U_i = \int_i^f dW \qquad (2)$$

Si el estado inicial queda especificado por $p_i, v_i, \ldots$ y el final por $p_f, v_f, \ldots$ El trabajo realizado para llevar a cabo el cambio adiabáticamente será W. Si además mantenemos fijo el estado inicial, W sólo dependerá del estado final, recuérdese que sólo nos interesa medir incrementos, por lo que

$$W = U - U_i \qquad (3)$$

donde U es función de los parámetros que determinan el estado del sistema y U_i es su valor en el estado inicial. U, así definida, es llamada la "ENERGIA INTERNA" del sistema.

Si dos o mas subsistemas estan aislados unos de otros adiabáticamente, la energía del sistema es igual a la suma de las energías de los subsistemas, i.e., $U = U_1 + U_2$ (recuérdese que se tomó la división más simple).

NOTA 1. En general, cuando dos subsistemas son llevados a hacer contacto térmico habrá una energía extra que será proporcional al área de superficie común de los subsistemas, así para grandes volumenes, las desviaciones de la ley aditiva son despreciadas.

Ahora, si el proceso no es adiabático, la relación (3) ya no será verdadera, y se dice que una cantidad de calor Q ha sido suministrada al sistema, de donde

$$Q = (U - U_i) - W \qquad (4)$$

Si se tienen cambios infinitesimales

$$dQ = dU - dW$$

Nótese el hecho de que mientras el trabajo realizado sobre el sistema y el calor suplido al sistema no son funciones de punto (i.e., que dependen de la trayectoria), su suma, la energía interna, es una función puntual. Esto significa que dW y dQ no son diferenciales exactas de funciones escalares. Solamente su suma es una diferencial exacta (siempre y cuando el sistema sea adiabático y el proceso cuasi-estático reversible ó irreversible. Esto tiene que ver con el principio de Caratheodory como se verá). En términos físicos se puede atribuir cierta energía interna a un estado termodinámico pero no se puede hablar acerca de la cantidad de calor que el sistema posee en ese estado.

Si el cambio es adiabático cuasi-estáticamente infinitesimal a volumen constante, el cambio en el trabajo vendrá dado como

$$dW = - p\ dv$$

donde p es la presión en equilibrio, así

$$dQ = dU + p\ dv = 0 \qquad (5)$$

y esta es una ecuación del tipo de Pfaff.

En el caso de un sistema dividido en dos subsistemas por medio de paredes diatérmicas:

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = dU_1 + dU_2 + p_1\ dv_1 + p_2\ dv_2 = 0 \quad (6)$$

Si $U = U(v,t)$ entonces

$$dU = (\partial U/\partial v)\, dv + (\partial U/\partial t)\, dt \qquad (7)$$

Por lo que (3) toma la forma

$$dQ = (\partial U/\partial v)\, dv + (\partial U/\partial t)\, dt + p\, dv$$

$$dQ = (\partial U/\partial v + p)\, dv + (\partial U/\partial t)\, dt \qquad (8)$$

Cuando los subsistemas estan en contacto térmico puede ser descrito el sistema en términos de v_1, v_2 y t, por lo que (6) se escribirá como:

$$dQ = (\partial U_1/\partial v_1)\, dv_1 + (\partial U_1/\partial v_2)\, dv_2 + (\partial U_1/\partial t)\, dt + p_1\, dv_1 +$$

$$+ (\partial U_2/\partial v_1)\, dv_1 + (\partial U_2/\partial v_2)\, dv_2 + (\partial U_2/\partial t)\, dt + p_2\, dv_2$$

$$dQ = (\partial U_1/\partial v_1 + p_1)\, dv_1 + (\partial U_2/\partial v_2 + p_2)\, dv_2 + (\partial U_1/\partial t + \partial U_2/\partial t) dt \quad \ldots \quad (9)$$

que sigue siendo una ecuación de Pfaff.

Recordemos que una ecuación diferencial Pfaffiana en dos variables siempre tiene un denominador o factor integrante, pero para el caso de tres o más variables esto no es siempre cierto. Además, si se encuentra un denominador integrante podrán existir una infinidad de ellos. Finalmente, el teorema de Carathéodory expresa la equivalencia matemática de la inaccesibilidad a lo largo de curvas $dQ=0$ con la existencia de un denominador integrante para Q conteniendo la esencia de la segunda ley de la termodinamica (La demostración aparece en el apéndice C).

Aplicando el teorema de Carathéodory a un sistema compuesto se tendrá que

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 \qquad (10)$$

puede expresarse en la forma

$$dQ = \tau(v_1,v_2,t)\; d\sigma(v_1,v_2,t) \qquad (11)$$

siendo τ el factor de integración, $d\sigma$ una diferencial exacta, v_1 el volúmen del subsistema 1, v_2 el volúmen del subsistema 2 y t la temperatura en equilibrio térmico.

Para cada subsistema

$$dQ_i = \tau_i(v_i,t_i)\; d\sigma_i(v_i,t_i), \text{ con } i=1,2 \qquad (12,13)$$

Cuando los subsistemas son llevados a hacer contacto térmico, $t_1 = t_2 = t$. Así de (10) y (11) :

$dQ = \tau(v_1,v_2,t)\ d\sigma(v_1,v_2,t) = \tau_1(v_1,t)\ d\sigma(v_1,t) + \tau_2(v_2,t)d\sigma(v_2,t)$

entonces

$$\tau\ d\sigma = \tau_1\ d\sigma_1 + \tau_2\ d\sigma_2 \qquad (14)$$

si se escoge σ_1, σ_2 y t como las variables independientes, en lugar de v_1, v_2 y t, se puede considerar τ y σ como funciones de σ_1, σ_2 y t. De (14):

$$d\sigma = \partial\sigma/\partial\sigma_1\ d\sigma_1 + \partial\sigma/\partial\sigma_2\ d\sigma_2 + \partial\sigma/\partial t\ dt$$

$$= \tau_1/\tau\ d\sigma_1 + \tau_2/\tau\ d\sigma_2$$

entonces

$$\partial\sigma/\partial\sigma_1 = \tau_1/\tau\ ,\ \partial\sigma/\partial\sigma_2 = \tau_2/\tau\ ,\ \partial\sigma/\partial t = 0 \qquad (15)$$

por lo que

$$\sigma = \sigma(\sigma_1,\sigma_2) \qquad (16)$$

y en consecuencia, las variables dependientes en la ecuación (14) deben ser también independientes de t, esto es

$$\tau\ d\sigma = \tau_1\ d\sigma_1 + \tau_2\ d\sigma_2 \Rightarrow d\sigma = \tau_1/\tau\ d\sigma_1 + \tau_2/\tau\ d\sigma_2$$

y

$$\partial\sigma/\partial t = (\tau_1/\tau)\ \partial\sigma_1/\partial t + \partial(\tau_1/\tau)/\partial t\ d\sigma_1 +$$

$$+ (\tau_2/\tau)\ \partial\sigma_2/\partial t + \partial(\tau_2/\tau)/\partial t\ d\sigma_2$$

$$= 0$$

y como σ_1 y σ_2 son variables independientes

$$\partial(\tau_1/\tau)/\partial t = \partial(\tau_2/\tau)/\partial t = 0 \qquad (17)$$

$$\partial(\tau_1/\tau)/\partial t = [\tau\ \partial\tau_1/\partial t - \tau_1\ \partial\tau/\partial t]/\tau^2 = 0$$

$$\Leftrightarrow\quad \tau\ \partial\tau_1/\partial t - \tau_1\ \partial\tau/\partial t = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 1/\tau_1\ \partial\tau_1/\partial t = 1/\tau\ \partial\tau/\partial t$$

$$\Rightarrow \quad \partial(\mathrm{Log}\ \tau_1)/\partial t = \partial(\mathrm{Log}\ \tau)/\partial t$$

Análogamente para $\partial(\tau_2/\tau)/\partial t = 0$ con lo que se llega a

$$\partial(\mathrm{Log}\ \tau_2)/\partial t = \partial(\mathrm{Log}\ \tau)/\partial t$$

entonces

$$\partial(\mathrm{Log}\ \tau_1)/\partial t = \partial(\mathrm{Log}\ \tau_2)/\partial t = \partial(\mathrm{Log}\ \tau)/\partial t = \alpha(t) \quad (18)$$

donde $\alpha(t)$ es una función universal de la **temperatura empírica**, puesto que es lo único en comun entre los subsistemas.

Integrando (18) se obtiene

$$\mathrm{Log}\ \tau = \int \alpha(t)\, dt + \mathrm{Log}\ \Sigma(\sigma_1,\sigma_2) \qquad (21)$$

NOTA 2.

$$\mathrm{Log}\ \tau_i = \int \alpha(t)\, dt + (\text{constante respecto a } t)$$

donde la constante tiene la forma

$$\mathrm{Log}\ \Sigma_i(\sigma_i) \quad \text{con} \quad i=1,2$$

Estas nos dan las ecuaciones (19) y (20).

$$\tau_i = \Sigma_i(\sigma_i)\ \mathrm{Exp}\left[\int \alpha(t)\, dt\right] \qquad (22)$$

$$= \Sigma_i(\sigma_i)\ \theta/K \qquad (23)$$

donde θ es la temperatura absoluta y esta definida como

$$\theta = K\ \mathrm{Exp}\left[\int \alpha(t)\, dt\right] \qquad (24)$$

y K es una constante arbitraria.

$$\tau = \Sigma(\sigma_1,\sigma_2)\ \mathrm{Exp}\left[\int \alpha(t)\, dt\right] = \Sigma(\sigma_1,\sigma_2)\ \theta/K \qquad (25)$$

De (11) y (25):

$$dQ = \tau(v_1,v_2,t)\ d\sigma(v_1,v_2,t) \quad \text{y} \quad \tau = \Sigma(\sigma_1,\sigma_2)\ \theta/K$$

entonces

$$dQ = \tau\ d\sigma = \Sigma\ \theta/K\ d\sigma \qquad (26)$$

Se define la "ENTROPIA" de los subsistemas como

$$S_i = 1/K \int \Sigma_i(\sigma_i)\ d\sigma_i + cte, \ i=1,2 \qquad (27)$$

Nótese que la entropía de cada subsistema es una función únicamente de las variables que lo caracterizan, y es independiente de la temperatura. Además, aparece una constante arbitraria. La entropía permanece constante en un proceso adiabático.

La demostración de la aditividad de la entropía aparece en el apéndice C.

Para un proceso cuasi-estático

$$dQ = \theta \; dS$$

$$\Rightarrow \quad 1/\theta \; dQ = dS \qquad (28)$$

esto es

$$dQ = \tau \; d\sigma = \theta \; dS$$

donde

$$dS = \Sigma\omega/K \; d\sigma \qquad y \qquad S = 1/K \int \Sigma\omega \; d\sigma + cte$$

La expresión (28) ha sido comparada con la (11). Mientras τ y σ dependen de todas las variables físicas (v_1, v_2, t), hay una separación de la dependencia funcional en (28): θ es una función únicamente de la temperatura empírica la cual es uniforme en un sistema aislado, mientras que S es función de σ_1 y σ_2 las cuales son constantes para cambios adiabáticos. Y θ es una función universal de t y S es función únicamente de (σ_1,σ_2).

Ahora se generalizarán los resultados a procesos no-estáticos. Se ha considerado que el sistema termodinámico esta caracterizado por las variables v_1, v_2 y t. La teoría de Carathéodory es insensible a la selección explícita de las variables independientes, se puede igualmente escoger v_1, v_2 y S. Considerando la transición entre los estados (v_1, v_2, S) y $(\underline{v}_1, \underline{v}_2, \underline{S})$ en dos pasos: el primero consiste del cambio

$$v_1, v_2 \rightarrow \underline{v}_1, \underline{v}_2$$

el cual es llevado a cabo cuasi-estáticamente en un proceso adiabatico con S=cte. El siguiente paso es mantener $\underline{v}_1$ y $\underline{v}_2$ constantes y llevar a cabo un proceso adiabático (dQ=0) el cual es no-estático ($dQ \neq \theta \; dS$), que cambia S a $\underline{S}$. Si la entropía se incrementa en ciertos casos mientras decrece en otros, puede siempre arreglarse que algún estado vecino a un estado inicial dado pueda ser alcanzado mediante un proceso adiabático. <u>Esto contradice el principio de Caratheodory.</u> Esto no quiere decir que el principio no sirve, sólo que no es aplicable.

Como una consecuencia, la entropía debe ser una función monótona la cual debe ser siempre creciente ó decreciente. Para encontrarla se apela a un experimento de gas ideal (Joule-Kelvin) de los que se concluye que la entropía nunca puede decrecer durante un proceso adiabático no-estático. Este hecho puede expresarse en otra forma considerando transiciones cíclicas entre dos estados. La transición $1 \to 2$ ocurre adiabáticamente (pero no necesariamente estáticamente), mientras que la inversa $2 \to 1$ ocurre cuasi-estáticamente. Integrando (28) sobre el ciclo completo se tiene

$$\oint dQ/\theta = \int_1^2 dQ/\theta + \int_2^1 dQ/\theta \qquad (29)$$

$$\int_1^2 dQ/\theta = 0 \quad \text{debido a que el proceso es adiabático.}$$

$\int_2^1 dQ/\theta = S_1 - S_2 \leq 0$ puesto que la entropía debe incrementarse o al menos permanece constante.

Entonces

$$\oint dQ/\theta = S_1 - S_2 \leq 0 \qquad (30)$$

que es la forma en la que Clausius enuncia la segunda ley.

Si se combinan las primera y segunda leyes de la termodinámica, se obtienen resultados interesantes, como por ejemplo, si la transición $2 \to 1$ ocurre cuasi-estáticamente se tendrá

$$\oint dQ/\theta = \int_1^2 dQ/\theta + \int_2^1 dQ/\theta \Rightarrow \int_1^2 dQ/\theta \leq S_2 - S_1 \qquad (31)$$

puesto que

$$\oint dQ/\theta \leq 0$$

Suponiendo que el proceso es isotérmico

$$\int_1^2 dQ \leq \theta \, (S_2 - S_1)$$

e introduciendo

$$\int_1^2 dQ = U_2 - U_1 - \int_1^2 dW$$

se tiene

$$\int_1^2 dW = U_2 - U_1 - \int_1^2 dQ \geq U_2 - U_1 + \theta\,(S_2 - S_1)$$

$$= (U_2 + \theta\,S_2) - (U_1 + \theta\,S_1)$$

$$= F_2 - F_1 \qquad (32)$$

donde $F \equiv U - \theta\,S$ es la energía libre de Helmholtz.

De (32) se concluye que en un proceso isotérmico en el cual no se realiza trabajo sobre el sistema, la energía libre de Helmholtz nunca puede incrementarse.

Así pues, para un sistema aislado adiabáticamente la entropía nunca puede decrecer:

$S > S_o$, el proceso es no-estático.

$S = S_o$, el proceso es estático.

Esto nos lleva a las siguientes preguntas: ¿ Puede hacerse una extensión del teorema de Carathéodory a sistemas abiertos y/o cerrados, y a procesos no adiabáticos ? ¿ En qué condiciones la ecuación $dQ = dU - dW$ es exacta? ¿ Y si dQ no es exacta qué pasaría ?

Teorema de Carathéodory.-Relaciona la existencia del denominador integrante, con el cual la ecuación de Pfaff sería integrable, con la existencia de puntos inaccesibles a un punto; dicho teorema establece formalmente que:

"En la vecindad de un punto arbitrario G_o existen puntos G los cuales son inaccesibles a G_o a lo largo de curvas solución de la ecuación de Pfaff si y sólo si la ecuacion es integrable".

La demostración para tres variables aparece en el apéndice G.

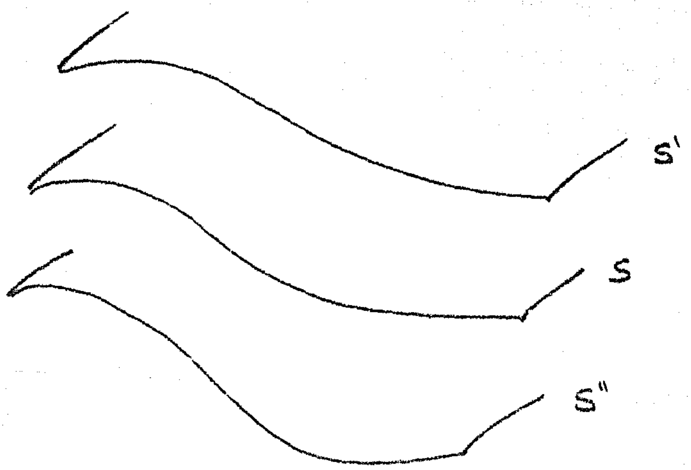
Principio de Caratheodory.-(Para procesos reversibles)

"Arbitrariamente cerca a todo estado de equilibrio de un sistema termodinamico existen infinidad de estados los cuales no pueden alcanzar dicho estado mediante algún proceso adiabático".

(Para procesos irreversibles)

"Para toda superficie isentrópica S, existen superficies vecinas S'' las cuales son inaccesibles por procesos adiabáticos irreversibles (ver figura 1).

Superficies Isentrópicas



S' es accesible, y S'' inaccesible, desde S, para procesos adiabáticos espontáneos.

Figura 1.

C A P I T U L O 3

De la experiencia fenomenológica se originan los siguientes postulados:

1) (*Teorema de Carnot*).- Para todo sistema termodinámico, la temperatura absoluta es un denominador integrante para la diferencial de calor reversible. Esto implica la existencia de una nueva función de estado: la entropía.

2) (*Ley del incremento de la entropía*).- La entropía se incrementa monótonamente en todo proceso adiabático irreversible.

Caratheodory, basado en el teorema de Carnot y de la ley de incremento de entropía, reformula la termodinámica clásica identificando la primera ley como una forma diferencial Pfaffiana (teorema de Carathéodory) llegando a la segunda ley, enunciando su contenido de una manera diferente en el principio que lleva su nombre.

De lo expuesto en los capítulos anteriores se extrae la siguiente información:

a) Si dq representa un elemento de calor transferible en un proceso <u>reversible</u> y si le asociamos una ecuación diferencial Pfaffiana, i.e.,

$$dq = 0 \qquad (1)$$

las soluciones de esta pueden representarse por curvas en el espacio-xyz. Cada una de tales curvas solución corresponden a procesos adiabáticos reversibles.

Las curvas solución de (1) pueden ser construidas integrando punto a punto la ecuación diferencial. En el caso general existirá al menos una curva solución entre cualesquiera dos puntos en el espacio-xyz.

b) El hecho de que $dq = T\ dS$ o

$$dS = dq/T \qquad (2)$$

i.e., el factor de integración se ha identificado como la temperatura absoluta del sistema ó que la relación (2) se cumpla (i.e., que el cambio de calor dividido por el factor de integración sea precisamente el cambio de la entropía), es válida <u>para cualquier tipo de sistema</u>[1] <u>pero el proceso debe ser</u>

Esto de cualquier tipo de sistema tiene una sutileza, y es que para que la forma diferencial Pfaffiana sea una ecuación diferencial de Pfaff debe estar igualada a cero, y en termodinámica esto se da sólo cuando el sistema es adiabático, por lo que para esta aparente paradoja, el sistema se trata como compuesto y se encierra en una adiabática (por ejemplo: si el sistema es cerrado o abierto se le suman los alrededores cuasi-estático reversible dado que es NECESARIO tener definida una trayectoria para llegar a dicha relación. El que sea válido para cualquier sistema puede ser confuso, pero esto se aclara teniendo en cuenta el tipo de proceso para el cual se cumple.

Para el caso de un proceso cuasi-estático-irreversible para poder hacerse la identificación es necesario que el sistema sea adiabático. Aquí se pide que la trayectoria no sea cerrada.

Esto nos lleva a concluir que el teorema de Carathéodory sólo tiene sentido para sistemas adiabáticos y el proceso debe ser cuasi-estático (reversible ó irreversible).

c) Para un sistema termodinámico especificado por las variables x,y,z, cada estado mutuamente accesible por algún proceso adiabático cuasi-estático reversible a otro estado, define una superficie isentrópica, i.e., $S(x,y,z) = cte$.

Esto corresponde a una superficie solución para la ecuación diferencial Pfaffiana asociada a un proceso adiabático reversible en el sistema, i.e., cuando se integra la forma diferencial de Pfaff

$$\omega = \sum_{i=1}^{n} f_i \, dx_i$$

donde $\omega = dq$ y x_i = *variables termodinámicas* y dq=0 para un sistema adiabático las <u>curvas</u> <u>solución</u> obtenidas están definidas únicamente sobre una superficie, que se interpreta como la función entropía $S(\text{variables termodinámicas}) = cte$.

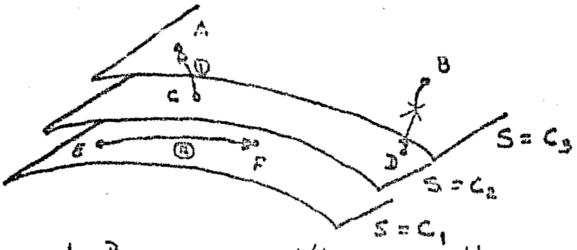
Estas superficies no se intersectan dado que la entropía es una función univaluada para cada punto.

Aparte, esta familia monoparamétrica de isentrópicas deben ser monótonas crecientes, i.e., que hay un orden, y no se puede pasar de un estado que pertenece a $S=c_3$ a otro que pertenezca a $S=c_1$. Esto viene de la continuidad en la definición de la forma Pfaffiana(ver figura 1).

d) Para un proceso adiabático irreversible debe necesariamente ser representado por una trayectoria entre estados que pertenezcan a dos superficies isentrópicas diferentes. Estos estados son accesibles por procesos adiabáticos cuasi-estáticos irreversibles.

Pero hay que recordar que la termodinámica se distingue de las demás ramas de la física por ser unidireccional (segunda ley), así que se podrá pasar de un estado *F* a un estado *D*, pero no de un estado *B* a uno *D* (ver figura 1).

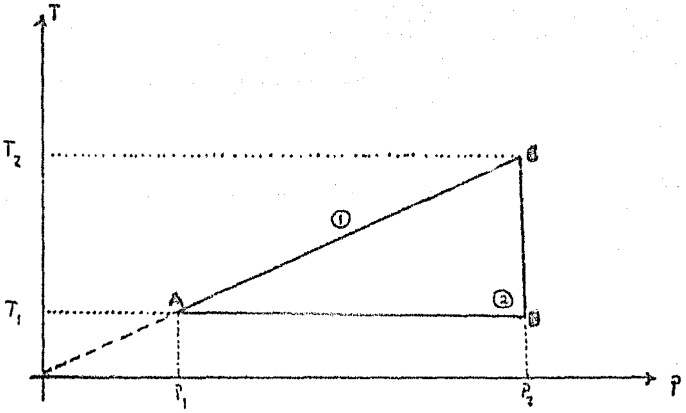
e) Nótese que en $\Delta S_{AB} = \int_A^B dS = \int_A^B dq/T$



1. Proceso cuasi-estático irreversible en un sistema adiabático.

2. Proceso cuasi-estático reversible en un sistema adiabático.

Figura 1.



$A\,(P_1,T_1)$; $B\,(P_2,T_1)$; $C\,(P_2,T_2)$

Trayectoria ①: $A \rightarrow C$

Trayectoria ②: $A \rightarrow B + B \rightarrow C$

Figura 2.

$\Delta S_{AB} = S_B - S_A$ sólo depende de los estados inicial y final, i.e., es independiente de la trayectoria de ahí el hecho de pedir que la trayectoria sea no cerrada en el caso de procesos adiabáticos cuasi-estáticos irreversibles. Y aunque $dq = 0$, $\Delta S_{AB} \neq 0$.

Si el ciclo fuera cerrado sabemos que no regresa al estado original (para el cual $S_1 = c_1$) y no podemos asegurar que este estado final pertenezca a la misma isentrópica original, lo cual contradice al segundo postulado de la termodinámica.

f) Aunque la teoría de Pfaff nunca hace distinción en el signo del factor de integración, así que al aplicar dicha teoría a la termodinámica, muchos opinan que aquí la teoría de Carathéodory es más general desde del punto de vista que se puede aplicar a sistemas en los cuales $\Delta S < 0$, aunque desde mi punto de vista hay que tener más cuidado en afirmarlo, pues es bastante difícil plantear el problema de tal forma que la ecuación que lo describa sea una Pfaffiana, y a mi me parecería casi imposible asegurar que se pudiera para todo sistema con esa característica ($\Delta S < 0$).

A continuación se dará un ejemplo de una ecuación diferencial Pfaffiana en termodinámica (ver lo difícil que es encontrar el factor de integración):

"Considere un sistema que contiene un gas ideal cuya ecuación de estado es $PV = RT$. Sean las condiciones iniciales V_1, P_1, T_1 y las finales V_2, P_2, T_2. Calcular el cambio en volúmen y el trabajo hecho al ir del estado inicial al final, la integración se hace en cada caso a lo largo de dos trayectorias diferentes (ver figura 2)".

$$V = RT/P, \text{ i.e., } V = V(P,T)$$

$$dV = (\partial V/\partial P)_T dP + (\partial V/\partial T)_P dT$$

$$dV = -RT/P^2 \; dP + R/P \; dT$$

Tomando la trayectoria I: Sabemos que la ecuación de una recta viene dada por

$$y - y_1 = m(x - x_1)$$

así que

$$m = (T_2 - T_1)/(P_2 - P_1)$$

$$\Rightarrow \quad T - T_1 = (T_2 - T_1)/(P_2 - P_1) \; (P - P_1)$$

$$= \Delta T/\Delta P \; (P - P_1)$$

$$T = \Delta T/\Delta P \; (P - P_1) + T_1$$

$$dT = \Delta T/\Delta P \; dP$$

$$\Rightarrow \quad dV = -R/P^2\left[\Delta T/\Delta P \; (P-P_1) + T_1\right]dP + R/P \; \Delta T/\Delta P \; dP$$

$$= R/P\left\{-1/P \; \Delta T/\Delta P \; P + 1/P \; \Delta T/\Delta P \; P_1 - 1/P \; T_1 + \right.$$

$$\left. + \Delta T/\Delta P\right\}dP$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = R\int_{P_1}^{P_2} 1/P\left\{\Delta T/\Delta P \; P_1 \; 1/P - T_1 \; 1/P\right\}dP$$

$$= R\left\{\Delta T/\Delta P \; P_1 - T_1\right\}\int_{P_1}^{P_2} 1/P \; dP$$

$$= R\left\{\Delta T/\Delta P \; P_1 - T_1\right\}\left\{1/P_1 - 1/P_2\right\}$$

$$= R\left\{\Delta T \; P_1 - T_1 \; \Delta P\right\}/P_1P_2$$

$$\underline{\Delta V_1 = R\left\{T_2P_1 - T_1P_2\right\}/P_1P_2}$$

Para la trayectoria 2:

De $A \rightarrow B$, $T = T_1 \Rightarrow dT = 0$. De $B \rightarrow C$, $P = P_2 \Rightarrow dP = 0$. Entonces

$$dV = -R/P^2 \; T_1 \; dP + R/P_2 \; dT$$

$$\Delta V = RT_1/P\Big|_{P_1}^{P_2} + R/P_2 \; T\Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$= RT_1\left\{1/P_2 - 1/P_1\right\} + R/P_2\left\{T_2 - T_1\right\}$$

$$\underline{\Delta V_2 = R\left\{T_2P_1 - T_1P_2\right\}/P_1P_2}$$

$\therefore$ **El cambio de volúmen es igual para estas dos trayectorias.**

Si ahora utilizamos la condición de exactitud:

Sean $M_{(P,T)} = -RT/P^2$ y $N_{(P,T)} = R/P$

$$\partial M/\partial T = -R/P^2 \; ; \; \partial N/\partial P = -R/P^2 \; \therefore \text{ es exacta}$$

y

$$dV = -RT/P^2 \; dP + R/P \; dT = R \; d(T/P) = d(RT/P)$$

$$\Rightarrow \quad V = RT/P$$

y recuperamos la ecuación de estado. Nótese que se necesita conocer la ecuación de estado del sistema para utilizar la teoría de Pfaff. Si se buscara obtenerla, esto es tarea de la mecánica estadística.

El trabajo mecánico hecho por el gas en expansión es

$$dW = P\ dV$$

independiente de la forma del recipiente, siempre y cuando la expansión se realice reversiblemente en el sentido termodinámico.

$$dW = P\left[R/P\ dT - RT/P^2\ dP\right]$$

$$= R\ dT - RT/P\ dP$$

Integrando sobre la trayectoria 1:

$$dW = R\left\{dT - 1/P\left[\Delta T/\Delta P\ \left(P - P_1\right) + T_1\right]dP\right\}$$

$$= R\left\{\Delta T/\Delta P\ dP - 1/P\left[\Delta T/\Delta P\left(P - P_1\right) + T_1\right]dP\right\}$$

$$= R\left(1/P\ \Delta T/\Delta P\ P_1 + 1/P\ T_1\right)dP$$

$$\Delta W = R\left(\Delta T/\Delta P\ P_1 + T_1\right)\int_{P_1}^{P_2} dP/P$$

$$= R\left(\Delta T/\Delta P\ P_1 + T_1\right)\ \mathrm{Ln}P\Big|_{P_1}^{P_2}$$

$$\underline{\Delta W_1 = R\left(\Delta T/\Delta P\ P_1 + T_1\right)\ \mathrm{Ln}(P_2/P_1)}$$

Para la trayectoria 2:

De A→B, $dV = -R/P^2\ T_1\ dP$. De B→C, $dV = R/P_2\ dT$. Entonces

$$dW = P\left(-\ R/P^2\ T_1\ dP + R/P_2\ dT\right)$$

$$= R\left(-\ T_1/P\ dP + dT\right)$$

$$\Delta W = R\left(-\ T_1\int_{P_1}^{P_2} dP/P + \int_{T_1}^{T_2} dT\right)$$

$$= R\left[-\ T_1\ \mathrm{Ln}(P_2/P_1) + \left(T_2 - T_1\right)\right]$$

$$\underline{\Delta W_2 = R\left(\Delta T - T_1\ \mathrm{Ln}(P_2/P_1)\right)}$$

Como se observa, las integrales son diferentes, esto quiere decir que la dW es inexacta, pero ¿ es integrable ?

Utilizando la teoría de Pfaff:

$$dW = P\,dV$$

$$= -RT/P\,dP + R\,dT \qquad (1)$$

Existe $\tau \neq 0$ tal que

$$dW/\tau = d\sigma = \partial\sigma/\partial P\,dP + \partial\sigma/\partial T\,dT$$

$$\Rightarrow -RT/P\tau = \partial\sigma/\partial P \quad \text{y} \quad R/\tau = \partial\sigma/\partial T$$

$$\Rightarrow \partial^2\sigma/\partial T\partial P = \partial(-RT/P\tau)/\partial T \quad \text{y} \quad \partial^2\sigma/\partial P\partial T = \partial(R/\tau)/\partial P$$

$$\left[-P\tau R + RTP\,\partial\tau/\partial T\right] \div \left[P\tau\right]^2 = -\left[R\,\partial\tau/\partial P\right] \div \tau^2$$

$$\left[\tau - T\,\partial\tau/\partial T\right] \div P = \partial\tau/\partial P$$

$$\underline{\tau = P\,\partial\tau/\partial P + T\,\partial\tau/\partial T}$$

Caso 1.

Sea $\tau = \tau(T)$, entonces

$$\tau = T\,\partial\tau/\partial T = T\,d\tau/dT \Rightarrow 1/T = 1/\tau\,d\tau/dT = d(\mathrm{Ln}\,\tau)/dT$$

luego

$$d\mathrm{Ln}\,\tau = 1/T\,dT = d\mathrm{Ln}\,T$$

$$\Rightarrow \mathrm{Ln}\,\tau = \mathrm{Ln}\,T + cte$$

$$\Rightarrow \tau = AT$$

si A = 1

$$\underline{\tau = T}$$

con

$$\sigma(P,T) = \mathrm{Ln}(RT/P) \qquad (2)$$

Caso 2.

Sea $\tau = \tau(P)$

$\Rightarrow \quad \tau = P\,d\tau/dP \quad \Rightarrow \quad \tau = P$ (tomando la constante de integración igual a uno)

y

$$\sigma(P,T) = RT/P \qquad (3)$$

Caso 3.

Sea $\tau = \tau_1(P)\ \tau_2(T)$

$$\Rightarrow \quad \tau_1 \tau_2 = P\ \tau_2\ d\tau_1/dP + T\ \tau_1\ d\tau_2/dT$$

$$1 = P/\tau_1\ d\tau_1/dP + T/\tau_2\ d\tau_2/dT$$

$$1 = P\ d(Ln\tau_1)/dP + T\ d(Ln\tau_2)/dT$$

$$\Rightarrow \quad P\ d(Ln\tau_1)/dP = a \quad y \quad T\ d(Ln\tau_2)/dT = b \quad \text{tal que} \quad a + b = 1$$

$\Rightarrow \quad d(Ln\tau_1)/dP = a/P \quad \Rightarrow \quad d(Ln\tau_1) = a\ dP/P = a\ d(LnP) \quad \Rightarrow \quad \tau_1 = P^a$, tomando la constante de integración igual a 1)

Análogamente $\tau_2 = T^b$

$$\Rightarrow \quad \underline{\tau(P,T) = P^a\ T^b,\ \text{con } a + b = 1.} \qquad (4)$$

con

$$\sigma(P,T) = R/a\ (T/P)^a$$

Veamos si alguna de estas funciones sigmas se puede identificar como entropia, que tiene como una caracteristica el ser homogénea (ver Callen, Termodinamica)

Dicha condicion se reduce a preguntar

$$\lambda\sigma(P,T) \overset{?}{=} \sigma(\lambda P, \lambda T)$$

Para (2)

$$\lambda\ ln(RT/P) \overset{?}{=} ln(R\lambda T/\lambda P) = ln(RT/P) \quad (\underline{NO}\ \underline{CUMPLE})$$

Para (3)

$$\lambda\ RT/P \overset{?}{=} R\lambda T/\lambda P = RT/P \quad (\underline{NO}\ \underline{CUMPLE})$$

Para (4)

$$\lambda\ R/a\ (T/P)^a \overset{?}{=} R/a\ (\lambda T/\lambda P)^a = R/a\ (T/P)^a \quad (\underline{NO}\ \underline{CUMPLE})$$

Por lo que ninguna de las funciones obtenidas puede ser identificada como entropia. Esto se esperaba dado que

$dQ/T = dU/T - dW_{ad}/T = dS \quad y \quad dW_{ad}/T \neq dS'$ (no es una diferencial de entropia),

solo si se tratara de trabajo disipativo, esto es,

$$dW_{dis}/T = dS'$$

De esto se concluye que la teoría de Carathéodory supone desde un principio la existencia de *Ssto*, que conlleva a la interpretación de $\tau = T$ y no puede disyuntarse esta relación, por lo que a mi forma de ver, Carathéodory <u>define</u> la función de entropía y <u>no la deduce</u>; lo que sí, él interpreta basándose en esto, al denominador integrante, como la temperatura absoluta del sistema, que fue su gran aportación.

Comparación entre las teorías termodinámicas de Carathéodory y Gibbs.

Carathéodory:

1) De carácter axiomático.

2) La termodinámica en equilibrio esta relacionada con la definición y prueba de la existencia de la entropía y temperatura absoluta.

3) La teoría de Carathéodory es una formulación matemática de los resultados empíricos de Clausius (1850) y Kelvin (Thomson 1848).

4) Busca reemplazar argumentos termodinámicos basados en ciclos de Carnot por una geometría diferencial tratando con formas diferenciales Pfaffianas. En otras palabras, esta teoría nos permite obtener todas las consecuencias matemáticas de la segunda ley de la termodinámica sin recurrir a algún modelo físico particular.

5) Uno de los logros de esta teoría es la definición y prueba de la existencia de la entropía solamente en términos de variables mecánicas, tales como presión y volumen.

6) (Estructura Geométrica del Espacio sobre el cual trabaja Carathéodory) El espacio se extiende a todas las variables independientes que son necesarias para describir el sistema termodinámico. El único criterio para su presencia en el espacio termodinámico es que ellas deben ser físicas medibles. Por lo tanto, en la teoría de Carathéodory no se hace especificación del espacio; en particular, no se hace distinción geométrica entre variables termodinámicas extensivas e intensivas.

Gibbs:

1) La termodinámica en equilibrio está relacionada con la metodología por la cual las propiedades de equilibrio de sistemas termodinámicos pueden ser caracterizadas.

2) De carácter fenomenológico.

3) Enfoca su atención sobre el sistema. Los conceptos fundamentales de entropía y temperatura absoluta son postulados.

4) Una de las ventajas de la teoría de Gibbs sobre la de Carathéodory es que esta provee un criterio para su validez. Uno supone, en la teoría de Carathéodory, que todas las transformaciones son no-singulares, mientras en la de Gibbs las singularidades de ciertas transformaciones se muestran que estan relacionadas y que coinciden con los límites de estabilidad del sistema, por ejemplo, puntos críticos.

5) Sin embargo una desventaja de esta teoría es que carece de axiomatización, comparada con la de Carathéodory.

6) (Estructura Geométrica del Espacio sobre el cual trabaja Gibbs). Requiere de un espacio particular (en contraste con la de Carathéodory), el espacio de Gibbs, el cual es extendido a todas las variables independientes. Aunque en la presentación original (Gibbs, 1902), la construcción del espacio de Gibbs fue ad hoc, esta condujo a la representación de potenciales termodinámicos como formas cuadráticas las cuales forman las superficies primitivas en el espacio de Gibbs.

7) El logro de la geometrización de Gibbs de su teoría termodinámica es realizarla aún cuando los elementos geométricos básicos de métrica y ortogonalidad son deficientes.

8) La formulacion matemática fue debida a Blaschke (1923), quien mostró que la geometrización del espacio de Gibbs es una geometrización diferencial afín. Sin embargo una métrica no puede ser definida. Es posible definir una proyección paralela que reemplaza a la proyección ortogonal en la teoría Riemanniana ordinaria de curvatura. Además representando a la entropía como una forma cuadrática, es posible obtener algo similar a una métrica, i.e., en el espacio de Gibbs se miden "volúmenes" pero no "longitudes". El volumen está representado por el determinante de la matriz que está asociada con la forma cuadrática. En contraste con la geometría Euclídeana, el paralelismo reemplaza a la ortogonalidad, y volúmenes y no longitudes son medibles en el espacio de Gibbs. En suma, espacios diferentes pueden ser generados los cuales incluyan tanto variables extensivas como intensivas por medio de transformaciones de Legendre, reemplazando variables extensivas por sus variables intensivas conjugadas en la expresion fundamental para potenciales termodinámicos.

C A P I T U L O 4

De los capítulos pasados se puede afirmar lo siguiente:

1) No se tiene una extensión del teorema de Carathéodory, en termodinámica, fuera del contexto de lo ya expuesto, i.e., sólo es aplicable a sistemas adiabaticos con procesos cuasi-estáticos (reversibles ó irreversibles).

2) Lo que sí es plausible es aplicar la teoría de Pfaff a otras ramas de la física, por ejemplo a mecánica de fluidos donde aparecen integrales de línea.

3) En general hay diferencia en lo que respecta a un sistema conservativo en matemáticas y a lo que se interpreta en física.

Esto puede ser ilustrado utilizando lo expuesto en el trabajo: En matemáticas se parte de un campo vectorial $\mathbb{F}$, y si cumple con que $\mathbb{F}=\nabla f$ entonces se dice que es conservativo, o lo que es lo mismo $\nabla\times\mathbb{F}=0$, esto tiene que ver con la condición de exactitud.

En el caso de que integremos el campo vectorial sobre una trayectoria (integral de línea) cuando se parametriza, ésta sólo depende de los puntos extremos y no de todos los puntos de la trayectoria.

En termodinámica si partimos de la primera ley y aplicamos el operador integral sobre cierta trayectoria, que refleja el proceso mediante el cual se pasa del estado A al B, se obtienen curvas solución que pertenecen a una familia monoparamétrica de superficies. Ahora bien, se ha partido de la primera ley y ésta lleva consigo el principio de conservacion de la energía que en física se toma como la ausencia de fuentes o sumideros dentro de un sistema físico. Y como vimos, la teoría termodinámica requiere la no existencia de puntes excepcionales, sin embargo aquí $\mathbb{F}=[P,Q,R]$ y esto no es un campo vectorial termodinámico, es simplemente un arreglo conveniente de la ecuacion diferencial de Pfaff.

Por lo tanto, no siempre se puede interpretar un vector $\mathbb{F}$ como un campo vectorial en el espacio físico. Y las singularidades se tendrían en este ejemplo cuando $\tau=0$, i.e., $T=0$, la cual no es ninguna fuente ó sumidero de energía.

NOTA 1.- Recuérdese que conservación de energía en física involucra una segunda derivada (segunda ley de Newton).

4) La teoría termodinámica de Caratheodory es muy bella por su simplicidad y elegancia, el problema es que para aplicarla no siempre se puede llegar a plantear la ecuación en la forma requerida con variables medibles.

A P E N D I C E   A

Sea $\omega = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$, encontrar $d\omega$.

$$d\omega = d[Pdx + Qdy]$$

$$= d[Pdx] + d[Qdy]$$

$$= d[P \wedge dx] + d[Q \wedge dy]$$

$$= [dP \wedge dx] + (-1)^1[P \wedge d(dx)] + [dQ \wedge dy] + (-1)^1[Q \wedge d(dy)]$$

$$= (dP \wedge dx) + (dQ \wedge dy)$$

$$= \left[\partial P/\partial x\ dx + \partial P/\partial y\ dy\right] \wedge dx + \left[\partial Q/\partial x\ dx + \partial Q/\partial y\ dy\right] \wedge dy$$

$$= \left[\partial P/\partial x\ dx \wedge dx\right] + \left[\partial P/\partial y\ dy \wedge dx\right] + \left[\partial Q/\partial x\ dx \wedge dy\right] +$$

$$+ \left[\partial Q/\partial y\ dy \wedge dy\right]$$

$$= - \partial P/\partial y\ dxdy + \partial Q/\partial x\ dxdy$$

Si $\omega=0$ entonces $d\omega=0$, por lo que

$$0 = \partial Q/\partial x\ dxdy - \partial P/\partial y\ dxdy$$

$$\Rightarrow \partial Q/\partial x = \partial P/\partial y$$

que es la condicion de exactitud, por lo que una ecuación diferencial Pfaffiana en dos variables siempre admite factor de integracion.

Si ahora tomamos $\omega = P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz$ y encontramos $d\omega$:

$$d\omega = d[Pdx + Qdy + Rdz]$$

$$= d[Pdx] + d[Qdy] + d[Rdz]$$

$$= d[P \wedge dx] + d[Q \wedge dy] + d[R \wedge dz]$$

$$= \left[dP \wedge dx + (-1)^1\left[P \wedge d(dx)\right]\right] + \left[dQ \wedge dy + (-1)^1\left[Q \wedge d(dy)\right]\right] +$$

$$+\left[dR \wedge dz + (-1)^1\left[R \wedge d(dz)\right]\right]$$

$$= (dP \wedge dx) + (dQ \wedge dy) + (dR \wedge dz)$$

$$= \left[\partial P/\partial x\ dx + \partial P/\partial y\ dy + \partial P/\partial z\ dz\right] \wedge dx \quad +$$

$$+ \left[\partial Q/\partial x\, dx + \partial Q/\partial y\, dy + \partial Q/\partial z\, dz\right] \wedge dy \; +$$

$$+ \left[\partial R/\partial x\, dx + \partial R/\partial y\, dy + \partial R/\partial z\, dz\right] \wedge dz$$

$$= \left[\left(\partial P/\partial x\, dx \wedge dx\right) + \left(\partial P/\partial y\, dy \wedge dx\right) + \left(\partial P/\partial z\, dz \wedge dx\right)\right] +$$

$$+ \left[\left(\partial Q/\partial x\, dx \wedge dy\right) + \left(\partial Q/\partial y\, dy \wedge dy\right) + \left(\partial Q/\partial z\, dz \wedge dy\right)\right] +$$

$$+ \left[\left(\partial R/\partial x\, dx \wedge dz\right) + \left(\partial R/\partial y\, dy \wedge dz\right) + \left(\partial R/\partial z\, dz \wedge dz\right)\right]$$

$$= \left(- \partial P/\partial y\, dxdy + \partial P/\partial z\, dzdx\right) + \left(\partial Q/\partial x\, dxdy - \partial Q/\partial z\, dydz\right) +$$

$$+ \left(- \partial R/\partial x\, dzdx + \partial R/\partial y\, dydz\right)$$

$$= \left(\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y\right)dxdy + \left(\partial P/\partial z - \partial R/\partial x\right)dzdx +$$

$$+ \left(\partial R/\partial y - \partial Q/\partial z\right)dydz$$

Si en particular $\omega=0$ entonces $d\omega=0$

$$\Rightarrow \quad 0 = \left(\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y\right)dxdy + \left(\partial P/\partial z - \partial R/\partial x\right)dzdx +$$

$$+ \left(\partial R/\partial y - \partial Q/\partial z\right)dydz$$

la cual en general no es exacta. La condición de integrabilidad se obtiene multiplicando la igualdad anterior por $\mathbb{F}\cdot d\mathbf{r}$ y utilizando las propiedades del producto cuña se llega a

$$0 = \mathbb{F} \cdot \nabla \times \mathbb{F}$$

que es la condición de integrabilidad que se obtiene en el capítulo 1

$$\mathbb{F}\cdot d\mathbf{r}\wedge 0 = \mathbb{F}\cdot d\mathbf{r}\wedge\left\{\left(\partial R/\partial y - \partial Q/\partial z\right)dy\, dz + \left(\partial P/\partial z - \partial R/\partial x\right)dz\, dx +\right.$$

$$\left. + \left(\partial Q/\partial x - \partial P/\partial y\right)dx\, dy\right\}$$

Por simplicidad nombraremos a las expresiones entre paréntesis redondo por A, B y C respectivamente en orden.

$$0 = P\, dx \wedge A\, dy\, dz + Q\, dy \wedge A\, dy\, dz + R\, dz \wedge A\, dy\, dz +$$

$$+ P\, dx \wedge C\, dx\, dy + Q\, dy \wedge C\, dx\, dy + R\, dz \wedge C\, dx\, dy$$

$$= PA\, dx \wedge dydz + QA\, dy \wedge dydz + RA\, dz \wedge dydz + PB\, dx \wedge dzdx +$$

$$+ QB\, dy \wedge dzdx + RB\, dz \wedge dzdx + PC\, dx \wedge dxdy + QC\, dy \wedge dxdy +$$

$+ RC\ dz \wedge dxdy$

$= PA\ dxdydz + QB\ dydzdx + RC\ dzdxdy$

Como $dxdydz \neq 0$ y aquí ya no importa el orden de las diferenciales:

$$0 = PA + QB + RC$$

$$\underline{0 = \mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R}}$$

APENDICE B

TEOREMA 2.- Una condicion necesaria y suficiente para que exista entre dos funciones $U(x,y)$ y $V(x,y)$ una relación $F(U,V)=0$, no involucrando a x ó a y explicitamente es que $\partial(U,V)/\partial(x,y)=0$.

Demostracion.

Primero, la condición es necesaria. Diferenciando $F(U,V)$ con respecto a x tenemos:

$$\partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial x + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial x = 0 \qquad (1)$$

Diferenciando la misma expresión con respecto a y:

$$\partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial y + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial y = 0 \qquad (2)$$

Eliminando de (1) y (2) a $\partial F/\partial V$:

$$\partial V/\partial y \left[\partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial x + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial x\right] = 0$$

$$- \partial V/\partial x \left[\partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial y + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial y\right] = 0$$

de estas dos ultimas ecuaciones se obtiene

$$\partial V/\partial y \;\; \partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial x - \partial V/\partial x \;\; \partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial y = 0$$

entonces

$$\partial F/\partial U \left[\partial U/\partial x \;\; \partial V/\partial y - \partial U/\partial y \;\; \partial V/\partial x\right] = 0$$

Como es función de U y V se sigue que $\partial F/\partial U$ no es cero, asi que

$$\partial(U,V)/\partial(x,y) = 0 \qquad (3)$$

Segundo, la condicion es suficiente. Se puede eliminar y de las ecuaciones $U=U(x,y)$ y $V=V(x,y)$ para obtener la relación $F(U,V,x)=0$.

Diferenciando esta ultima relacion respecto a x:

$$\partial F/\partial x + \partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial x + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial x = 0 \qquad (4)$$

y diferenciando respecto a y:

$$\partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial y + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial y = 0 \qquad (5)$$

Eliminando $\partial F/\partial V$ de (4) y (5)

$$\partial V/\partial y \left[\partial F/\partial x + \partial F/\partial U \;\; \partial U/\partial x + \partial F/\partial V \;\; \partial V/\partial x\right] = 0$$

$$- \partial V/\partial x \left[\partial F/\partial U \ \partial U/\partial y + \partial F/\partial V \ \partial V/\partial y\right] = 0$$

De estas dos últimas ecuaciones se obtiene

$$\partial V/\partial y \ \partial F/\partial x + \partial V/\partial y \ \partial F/\partial U \ \partial U/\partial x - \partial V/\partial x \ \partial F/\partial U \ \partial U/\partial y = 0$$

luego

$$\partial F/\partial x \ \partial V/\partial y + \partial F/\partial U \left[\partial V/\partial y \ \partial U/\partial x - \partial V/\partial x \ \partial U/\partial y\right]$$

$$= \partial F/\partial x \ \partial V/\partial y + \partial(U,V)/\partial(x,y) \ \partial F/\partial U$$

$$= 0$$

Si la condición (3) se satisface se tiene :

$$\partial F/\partial x \ \partial V/\partial y = 0$$

La función F depende de x y y, así que $\partial V/\partial y$ no es nula, de aquí $\partial F/\partial x=0$ lo cual implica que F no depende explícitamente de x.

E J E M P L O S:

1.- $(x^2z - y^3)\,dx + 3xy^2\,dy + x^3\,dz = 0.$

$\mathbb{R} = [x^2z - y^3, 3xy^2, x^3]$, $\nabla \times \mathbb{R} = [0,-2x^2,6y^2]$, $\mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R} = 0$

$\therefore$ <u>es integrable.</u>

Se resolverá por inspección.

La ecuación puede escribirse en la forma siguente:

$$x^2(z\,dx + x\,dz) - y^3\,dx + 3xy^2\,dy = 0$$

con $x\neq0$

$$(z\,dx + x\,dz) - y^3/x^2\,dx + 3xy^2/x^2\,dy = 0$$

nótese que

$$z\,dx + x\,dz = d(xz) = \partial(xz)/\partial x\,dx + \partial(xz)/\partial y\,dy$$

y

$$(-\,y^3\,dx + 3xy^2\,dy)/x^2 = \partial(y^3/x)/\partial x\,dx + \partial(y^3/x)/\partial y\,dy$$

entonces

$$d(xz) + d(y^3/x) = 0$$

$$\Rightarrow \qquad \underline{xz + y^3/x = c \quad (c \text{ una constante})}$$

<u>Comprobación.</u>

$$\sigma(x,y,z) = xz + y^3/x = 0$$

$$\partial\sigma/\partial x = z - y^3/x^2 \;;\; \partial\sigma/\partial y = 3y^2/x \;;\; \partial\sigma/\partial z = x$$

de donde se llega a

$$(z - y^3/x^2)\,dx + 3y^2/x\,dy + x\,dz = 0$$

Multiplicando por x^2 toda la ecuación

$$(x^2z - y^3)\,dx + 3xy^2\,dy + x^3\,dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

2.- $a^2y^2z^2\,dx + b^2z^2x^2\,dy + c^2x^2y^2\,dz = 0.$

$\mathbb{R} = [a^2y^2z^2, b^2z^2x^2, c^2x^2y^2]$, $\nabla\times\mathbb{R} = [2c^2x^2y - 2b^2x^2z, 2a^2y^2z -$

$2c^2xy^2, 2b^2xz^2 - 2a^2yz^2]$

y $\mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R} = 0$ $\therefore$ <u>es integrable.</u>

Se resolverá utilizando el método de variables separables.

Dividiendo la ecuación por $x^2y^2z^2 \neq 0$

$$a^2/x^2\ dx + b^2/y^2\ dy + c^2/z^2\ dz = 0$$

integrando directamente

$$\underline{-\ (a^2/x + b^2/y + c^2/z) = k}$$

<u>Comprobación.</u>

$$\sigma(x,y,z) = -\ (a^2/x + b^2/y + c^2/z) = k$$

$$\partial\sigma/\partial x = a^2/x^2\ ;\ \partial\sigma/\partial y = b^2/y^2\ ;\ \partial\sigma/\partial z = c^2/z^2$$

así

$$a^2/x^2\ dx + b^2/y^2\ dy + c^2/z^2\ dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

3.- $x(y^2 - a^2)\ dx + y(x^2 - z^2)\ dy - z(y^2 - a^2)\ dz = 0.$

$$\mathbb{R} = [x(y^2 - a^2), y(x^2 - z^2), z(\ ^2 - a^2)]\ ;\ \nabla \times \mathbb{R} = [0,0,0];$$

$\mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R} = 0.\quad \therefore$ <u>es integrable.</u>

Se resolverá por el método de una variable separable.

Dividiendo entre $(y^2 - a^2)(x^2 - z^2) \neq 0$

$$x/(x^2 - z^2)\ dx + y/(y^2 - a^2)\ dy - z/(x^2 - z^2)\ dz = 0$$

$$(x\ dx - z\ dz)/(x^2 - z^2) + y/(y^2 - a^2)\ dy = 0$$

El primer termino es

$$1/2\ d\mathrm{Ln}(x^2 - z^2)$$

y el segunbdo es

$$1/2\ d\mathrm{Ln}(y^2 - a^2)$$

Por lo que

$$1/2\ d\mathrm{Ln}(x^2-z^2) + 1/2\ d\mathrm{Ln}(y^2-a^2) = 0$$

$$\mathrm{Ln}[(x^2-z^2)(y^2-a^2)] = k$$

$$\underline{(x^2-z^2)(y^2-a^2) = c}$$

<u>Comprobación.</u>

$$\sigma(x,y,z) = (x^2-z^2)(y^2-a^2) = c$$

$\partial\sigma/\partial x = 2x\ (y^2-a^2)$; $\partial\sigma/\partial y = 2y\ (x^2-z^2)$; $\partial\sigma/\partial z = -2z\ (y^2-a^2)$

así

$$x(y^2-a^2)\ dx + y(x^2-z^2)\ dy - z(y^2-a^2)\ dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

4.- $yz(y + z)\ dx + xz(x + z)\ dy + xy(x + y)\ dz = 0$

$$\mathbb{R} = [yz(y + z), xz(x + z), xy(x + y)];$$

$\nabla \times \mathbb{R} = [2xy - 2xz, -2xy + 2yz, 2xz - 2yz]$; $\mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R} = 0$.

$\therefore$ es integrable.

Se resolverá por el método de *ecuaciones homogéneas.*

Sean $y=ux$; $z=vx$; $dy=u\ dx + x\ du$; $dz=v\ dx + x\ dv$. Sustituyendo

$$x^3uv(u + v)\ dx + x^3v(1 + v)(u\ dx + x\ du) + x^3u(1 + u)(v\ dx + x\ dv) = 0$$

para $x\neq0$

$$uv(u + v)\ dx + v(1 + v)(u\ dx + x\ du) + u(1 + u)(v\ dx + x\ dv) = 0$$

$$dx\Big[uv(u + v) + uv(1 + v) + uv(1 + u)\Big] + x\Big[v(1 + v)\ du + u(1 + u)\ dv\Big] = 0$$

$$dx\Big[2\Big(u^2v + uv^2 + uv\Big)\Big] + x\Big[v(1 + v)\ du + u(1 + u)\ dv\Big] = 0$$

Para $uv(1 + u + v) \neq 0$

$$dx/x + \Big[v(1 + v)\ du + u(1 + u)\ dv]/[2uv(1 + u + v)\Big] = 0$$

Obsérvese que

$$v(1 + v)\ du/[uv(1 + u + v)] = (1 + v)\ du/[u(1 + u + v)] =$$

$$= du\ \Big(A/u + B/(1 + u + v)\Big)$$

entonces

$$A(1 + u + v) + Bu = 1 + v$$

$$A + u(A + B) + Av = 1 + v$$

Por lo que

$$A = 1; \quad A + B = 0; \quad B = -1$$

así

$$[(1 + v)\, du]/[u(1 + u + v)] = du/u - du/(1 + u + v)$$

Análogamente para

$$u(1 + u)\, dv/\, uv(1 + u + v) = (1 + u)\, dv/v(1 + u + v)$$

$$= dv/v \quad - \quad dv/(1 + u + v)$$

entonces

$$2\, dx/x + [v(1 + v)\, du + u(1 + u)\, dv]/uv(1 + u + v) = 0$$

$$2\, dx/x + du/u + dv/v - (du + dv)/(1 + u + v) = 0$$

$$2\, dLn(x) + dLn(u) + dLn(v) - dLn(1 + u + v) = 0$$

$$Ln[x^2 uv/(1 + u + v)] = c$$

$$x^2 uv/(1 + u + v) = k$$

Como $u=y/x$ y $v=z/x$

$$\underline{xyz/(x + y + z) = k}$$

<u>Comprobación.</u>

$$\sigma(x,y,z) = xyz/(x + y + z) = k$$

$\partial\sigma/\partial x = (y^2 z + yz^2)/(x + y + z)^2$; $\partial\sigma/\partial y = (x^2 z + xz^2)/(x + y + z)$

$\partial\sigma/\partial z = (x^2 y + xy^2)/(x + y + z)^2$

entonces

$$1/(x + y + z)^2 \left[(y^2 z + yz^2)\, dx + (x^2 z + xz^2)\, dy + (x^2 y + xy^2)\, dz\right] = 0$$

así

$$yz(y + z)\, dx + xz(x + z)\, dy + xy(x + y)\, dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

5.- $yz\, dx - xz\, dy - y^2\, dz = 0$

$\mathbb{R} = [yz, -xz, -y^2]$; $\nabla \times \mathbb{R} = [x - 2y, y, -2z]$; $\mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R} = 0$

$\therefore$ <u>es integrable.</u>

Se resolverá por el metodo de *ecuaciones homogéneas.*

Sean $x = uy$; $z = vy$; $dx = u\ dy + y\ du$; $dz = v\ dy + y\ dv$.

Sustituyendo

$$y^2v(u\ dy + y\ du) - uvy^2\ dy - y^2(v\ dy + y\ dv) = 0$$

con $y \neq 0$

$$v(u\ dy + y\ du) - uv\ dy - (v\ dy + y\ dv) = 0$$

$$dy\ (uv - uv - v) + y\ (v\ du - dv) = 0$$

$$-v\ dy + y\ (v\ du - dv) = 0$$

$$-dy/y + (v\ du - dv)/v = 0; \text{ con } v \neq 0$$

$$-d\mathrm{Ln}(y) + du - d\mathrm{Ln}(v) = 0$$

$$-\mathrm{Ln}(y) + u - \mathrm{Ln}(v) = c; \quad c \text{ una constante}$$

$$u - \mathrm{Ln}(yv) = cte$$

$$x/y - \mathrm{Ln}(yz/y) = cte$$

$$\underline{\mathrm{Exp}(x/y)/z = k}$$

Comprobación.

$$\sigma(x,y,z) = \mathrm{Exp}(x/y)/z = k$$

$\partial\sigma/\partial x = 1/y$; $\partial\sigma/\partial y = -x/y^2$; $\partial\sigma/\partial z = -1/z$

$$1/y\ dx - x/y^2\ dy - 1/z\ dz = 0$$

multiplicando por $zy^2 \neq 0$

$$yz\ dx - zx\ dy - y^2\ dz = 0$$

$\therefore$ cumple

Utilizando otro metodo, por ejemplo el *de Natani*.

Sea $z = \underline{z}$, un parametro, por lo que $dz = 0$. Así la ecuación original toma la forma

$$\underline{z}y\ dx - \underline{z}x\ dy = 0$$

con $\underline{z} \neq 0$

$$y\ dx - x\ dy = 0$$

con $x, y \neq 0$

$$dx/x - dy/y = 0$$

$$d\mathrm{Ln}(x) - d\mathrm{Ln}(y) = 0$$

$$Lnx - Lny = c(z) \qquad (1)$$

Ahora sea y=a una constante, por lo que dy=0. Así la ecuación original toma la forma

$$za\ dx - a^2\ dz = 0$$

con $a,z\neq 0$

$$dx/a - dz/z = 0$$

$$dx/a - dLnz = 0$$

$$x/a - Lnz = k \qquad (2)$$

Como (2) y (1) son solución de la misma ecuación para y=a, entonces

$$Ln(x/a) = c(z)$$

de (2)

$$x/a = k + Lnz$$

$$x = a\ [k + Lnz]$$

en (1)

$$c(z) = Ln(x/a) = Ln(k + Lnz)$$

entonces

$$\underline{x/y - Lnz = k}$$

Que es la misma solucion que la obtenida utilizando el primer metodo.

6.- $(2xyz + z^2)\ dx + x^2z\ dy + (xz + 1)\ dz = 0$

$\mathbb{R}=[2xyz + z^2, x^2z, xz + 1];\ \nabla\times\mathbb{R}=[-x^2, z + 2xy, 0];\ \mathbb{R}\cdot\nabla\times\mathbb{R}=0$

$\therefore$ es integrable.

Se resolvera utilizando el metodo *de Natani*

Sea $x=\underline{x}$, un parametro, por lo que dx=0. Así la ecuación original toma la forma

$$\underline{x}^2z\ dy + (\underline{x}z + 1)\ dz = 0$$

con $z\neq 0$

$$\underline{x}^2\ dy + (\underline{x}z + 1)\ dz/z = 0$$

$$\underline{x}^2\, dy + \underline{x}\, dz + dz/z = 0$$

$$\underline{x}^2 y + \underline{x}z + \mathrm{Ln}z = c(\underline{x}) \qquad (1)$$

Ahora sea z=a, una constante, así la ecuación original toma la forma

$$(2xya + a^2)\, dx + x^2 a\, dy = 0$$

con a≠0

$$(2xy + a)\, dx + x^2\, dy = 0$$

Para resolver esta ecuación sean

$$M(x,y) = 2xy + a \ ; \ N(x,y) = x^2$$

así

$\partial M/\partial x = 2y$; $\partial N/\partial y = 0$, por lo que no cumple la condición de exactitud y se tendrá que buscar el factor de integración. Recuérdese que el hecho de que no sea exacta no implica que no sea integrable. Además en el caso de dos variables siempre existe el denominador integrante.

$$\partial\alpha/\partial x = M = 2xy + a$$

entonces

$$\alpha(x,y) = \int (2xy + a)\, dx \; + \; f(y) = x^2 y + ax + f(y)$$

$$\partial\alpha/\partial y = \partial[x^2 y + ax + f(y)]/\partial y = x^2 + f'(y) = N$$

$$\Rightarrow \quad f'(y) = x^2 - x^2 = 0$$

$$\therefore \alpha(x,y) = x^2 y + ax = k$$

$$\partial\alpha/\partial y = N = x^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha(x,y) = \int x^2\, dy \; + \; g(x) = x^2 y + g(x)$$

$$\partial\alpha/\partial x = \partial[x^2 y + g(x)]/\partial x = 2xy + g'(x) = M = 2xy + a$$

$$\Rightarrow \quad g'(x,y) = a \quad \Rightarrow \quad g(x) = ax$$

$$\therefore \alpha(x,y) = x^2 y + ax = k \qquad (2)$$

(1) y (2) son soluciones de la misma ecuación cuando z=a, así

$$\underline{x}^2 y + \underline{x}a + \mathrm{Ln}(a) = c(\underline{x})$$

de (2)

$$y = (k - ax)/x^2$$

de aquí

$$x^2(k - ax)/x^2 + xa + Ln(a) = c(x)$$

$$(k - ax) + xa + Ln(a) = c(x)$$

$$\Rightarrow \quad x^2y + xz + Lnz = (k - ax) + ax + Ln(a) = k + Ln(a) = k'$$

$$\therefore \underline{x^2y + xz + Lnz = k'}$$

Comprobación:

$$\sigma(x,y,z) = x^2y + xz + Lnz = k'$$

$$\partial\sigma/\partial x = 2xy + z; \ \partial\sigma/\partial y = x^2; \ \partial\sigma/\partial z = x + 1/z$$

$$\Rightarrow \quad (2xy + z)\ dx + x^2\ dy + (x + 1/z)\ dz = 0$$

$$(2xyz + z^2)\ dx + x^2z\ dy + (xz + 1)\ dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

7.- $z(12x + 29y)\ dx - (11x + 12y)z\ dy - (2x^2 + 3xy - 2y^2)\ dz = 0$

$\mathbb{R} = \{z(12x + 29y), -(11x + 12y)z, -(2x^2 + 3xy - 2y^2)\}$

$\nabla \times \mathbb{R} = 8\{x + 2y, 2x + 4y, -5z\}$; $\mathbb{R} \cdot \nabla \times \mathbb{R} = 0$ $\therefore$ es integrable.

Esta ecuación se resolverá de dos formas para mostrar que se tienen dos soluciones diferentes. Esto muestra que si se encuentra un factor de integración, este no es unico, existen una infinidad.

Se utilizara primero el metodo de *ecuaciones homogeneas* y luego el metodo *de Natani*.

Sean $x = uz$ y $y = vz$. Sustituyendo

$$z(12uz + 29vz)(u\ dz + z\ du) - z(11uz + 12vz)(v\ dz + z\ dv) +$$
$$-(2u^2z^2 + 3uvz^2 - 2v^2z^2)\ dz = 0$$

$$z^2du\ (12uz + 29vz) + z^2dv\ (-11uz - 12vz) + z^2dz\ (12u^2 + 29uv -$$
$$11uv - 12v^2 - 2u^2 - 3uv + 2v^2) = 0$$

Dividiendo por z^2

$$(12uz + 29vz)\ du - (11uz + 12vz)\ dv + (10u^2 + 15uv - 10v^2)\ dz = 0$$

$$(12u + 29v)z\ du - (11u + 12v)z\ dv + 5(2u^2 + 3uv - 2v^2)\ dz = 0$$

El ultimo termino es igual a

$$5(u + 2v)(2u - v)\ dz$$

Dividiendo por $(u + 2v)(2u - v)z$

$$\frac{(12u + 29v)\,du}{(u+2v)(2u-v)} - \frac{(11u + 12v)\,dv}{(u+2v)(2u-v)} + \frac{5\,dz}{z} = 0 \qquad (1)$$

$$(12u + 29v)/(u+2v)(2u-v) = A/(u+2v) + B/(2u-v)$$

$$= (2Au-Av+Bu+2Bv)/(u+2v)(2u-v)$$

entonces

$$\left.\begin{array}{l} 2A + B = 12 \\ -A + 2B = 29 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} -4A - 2B = -24 \\ -A + 2B = 29 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} -5A = 5 \\ B=12-2A \end{array}\right\} \begin{array}{l} A = -1 \\ B = 14 \end{array}$$

Para la segunda fracción

$$\left.\begin{array}{l} 2A + B = -11 \\ -A + 2B = -12 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} -4A - 2B = 22 \\ -A + 2B = -12 \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} -5A = 10 \\ B = -11-2A \end{array}\right\} \begin{array}{l} A = -2 \\ B = -7 \end{array}$$

La expresión (1) se convierte en

$$\left(-\frac{1}{u+2v} + \frac{1}{2u-v}\right) du - \left(\frac{2}{u+2v} + \frac{7}{2u-v}\right) dv + 5\,\frac{1}{z}\,dz = 0$$

La parte correspondiente a du y dv forman una diferencial exacta, entonces existe F tal que

$$dF = \left(-\frac{1}{u+2v} + \frac{14}{2u-v}\right) du - \left(\frac{2}{u+2v} + \frac{7}{2u-v}\right) dv$$

$$\partial F/\partial u = -1/(u+2v) + 14/(2u-v)$$

$$F = \int\left[-1/(u+2v) + 14/(2u-v)\right] du$$

$$= -\mathrm{Ln}(u+2v) + 7\,\mathrm{Ln}(2u-v) + \phi(v)$$

$$\partial F/\partial v = -2/(u+2v) - 7/(2u-v) + d\phi/dv = -2/(u+2v) - 7/(2u-v)$$

$\Rightarrow \quad d\phi/dv = 0 \quad \Rightarrow \quad \phi(v) = c$ (c=constante)

$$F = -\mathrm{Ln}(u+2v) + \mathrm{Ln}(2u-v)^7 + c$$

$$= \mathrm{Ln}[(2u-v)^7/(u+2v)] + c$$

$$dF + 5\,dz/z = 0 \qquad (1')$$

Integrando (1'):

$$\mathrm{Ln}[(2u-v)^7/(u+2v)] + c + 5\,\mathrm{Ln}z = k$$

$$\mathrm{Ln}[z^5(2u-v)^7/(u+2v)] = M$$

$$z^5(2u-v)/(u+2v) = A$$

u=x/z y v=y/z entonces:

$$\underline{A = (2x-y)^7/(x+2y)z}$$

<u>Comprobación:</u>

$$\phi(x,y,z) = (2x - y)^7/z(x + 2y) = A$$

$$\partial\phi/\partial x\ dx = \Big[z(x+2y)7(2x-y)^6 2 - (2x-y)^7 z\Big]/z^2(x+2y)^2\ dx$$

$$\partial\phi/\partial y\ dy = \Big[z(x+2y)(0) - (2x-y)^7(z2y)\Big]/z^2(x+2y)^2\ dy$$

$$\partial\phi/\partial z\ dz = \Big[z(x+2y)7(2x-y)^6(-1) - (2x-y)^7 2z\Big]/z^2(x+2y)^2\ dz$$

Sumándolas, igualando a cero y reduciendo:

$$z(14x+28y-2x+y)\ dx - z(7x+14y+4x-2y)\ dy - (x+2y)(2x-y)\ dz = 0$$

$$z(12x+29y)\ dx - z(11x+12y)dy - (2x^2-xy+4xy-2y^2)\ dz = 0$$

$$z(12x+29y)\ dx - z(11x+12y)\ dy - (2x^2+3xy-2y^2)\ dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

Utilizando el segundo método tenemos:

$$\frac{(12x + 29y)\ dx - (11x + 12y)\ dy}{2x^2 + 3xy - 2y^2} + \frac{dz}{z} = 0$$

$$\frac{3(4x + 3y)\ dx + 20y\ dx - 3(4y - 3x)\ dy - 20x\ dy}{2x^2 + 3xy - 2y^2} - \frac{dz}{z} = 0$$

$$3\left[\frac{(4x + 3y)\ dx - (4y - 3x)\ dy}{2x^2 + 3xy - 2y^2}\right] + 20\left[\frac{y\ dx - x\ dy}{2x^2+3xy-2y^2}\right] - \frac{dz}{z} = 0$$

$$d\ln(2x^2+3xy-2y^2) = \frac{(4x + 3y)\ dx - (4y - 3x)\ dy}{2x^2 + 3xy - 2y^2}$$

$$3\ d\ln(2x^2+3xy-2y^2) + 20\left[\frac{y\ dx - x\ dy}{2x^2+3xy-2y^2}\right] - d\ln z = 0$$

La expresión que aparece dentro del parentesis alargado debe ser una diferencial exacta y por lo tanto no importa si integramos u_x ó u_y.

Integramos a u_x

$$\therefore\ u_x = y\ dx/(2x^2+3xy-2y^2)$$

Haciendo el cambio de variable $u=y/x$ y utilizando fracciones parciales se obtiene

$$\phi_x(x,y) = y\ dx/(2x^2+3xy-2y^2)$$

Análogamente

$$\Phi_y(x,y) = -\ x\ dy/(2x^2+3xy-2y^2)$$

Por lo que nuestra ecuación diferencial nos queda como

$$3\ dLn(2x^2+3xy-2y^2) + 20/5\ dLn[(2y-4x)/(2y+x)] - dLnz = 0$$

Integrando y reduciendo

$$\Phi(x,y,z) = (2x^2+3xy-2y^2)^3/z\left(\frac{2y\ -\ 4x}{2y\ +\ x}\right)^4 = k$$

Comprobación.

Para fines prácticos tomaremos como Pfaffiana el $\mathrm{Ln}\Phi$.

$$\partial\Phi/\partial x = (12x + 29y)/(2x^2 + 3xy - 2y^2)$$

$$\partial\Phi/\partial y = -\ (11x + 12y)/(2x^2 + 3xy - 2y^2)$$

$$\partial\Phi/\partial z = -\ 1/z$$

Cada parcial con su respectiva diferencial se suman, obteniéndose:

$$[(12x + 29y)\ dx - (11x + 12y)\ dy]/(2x^2 + 3xy - 2y^2) - dz/z = 0$$

Reduciendo

$$z[(12x + 29y)\ dx - (11x + 12y)\ dy] - (2x^2 + 3xy - 2y^2)\ dz = 0$$

$\therefore$ cumple.

A P E N D I C E   C

Un ejemplo de proceso estacionario es el siguiente: Como en los experimentos de Joule, hay un agitador que gira en el fluido a una tasa constante. Esto daría origen a un sistema estacionario de corrientes en las cuales el agitador experimenta una fricción constante. Si despreciamos la relativamente pequeña aceleración al principio y al fin del intervalo durante el cual gira el agitador, entonces el trabajo hecho es simplemente el producto de la torca por la tasa de trabajo del agitador.

Para un sistema adiabático en el cual se produce un cambio cuasi-estático-reversible, un ejemplo sería el de un pistón sin fricción.

Si ahora tomamos al pistón, cuyas paredes son adiabáticas pero rugosas, se tendría un ejemplo de un proceso cuasi-estático-irreversible.

Un proceso no-cuasi-estático es por ejemplo un sistema en el que ocurre una reacción química.

TEOREMA DE CARATHEODORY.

"En la vecindad de un punto arbitrario G_0 existen puntos G los cuales son inaccesibles a G_0 a lo largo de curvas solución de la ecuación de Pfaff si y solo si la ecuación es integrable".

La demostración para tres variables es la siguiente, para el caso de más variables es solo una extensión de ésto.

<u>Demostración.</u>

La ecuación de Pfaff

$$P(x,y,z)\, dx + Q(x,y,z)\, dy + R(x,y,z)\, dz = 0 \qquad (1)$$

es reducida a la forma

$$du + Z\, dz = 0 \qquad (2)$$

con $Z=Z(u,y,z)$.

Si $H_0(u_0,y_0,z_0)$ esta en el rango $D' \subseteq A'$ (A' es el espacio que consta de las ternas (u,y,z) al cual corresponde a un punto arbitrario $G_0 \subseteq D$ ($D \subseteq A$, siendo A el espacio que consta de las ternas (x,y,z)). Considerar cómo puede ser efectuado el paso a lo largo de curvas solución de (2) de H_0 a un punto vecino H (ver fig. 4d).

i) Primero, pasar en el plano $u=u_0$ de H_0 a H_1. Como, por (2), $z=cte=z_0$, las coordenadas de H_1 son

$$(u_0,y_1,z_0) \qquad (3)$$

donde y_1 puede ser escogida dentro de D', digamos,

$$-a \leq (y_1-y_0) \leq a';\ a,a' > 0$$

(ver figura 4a).

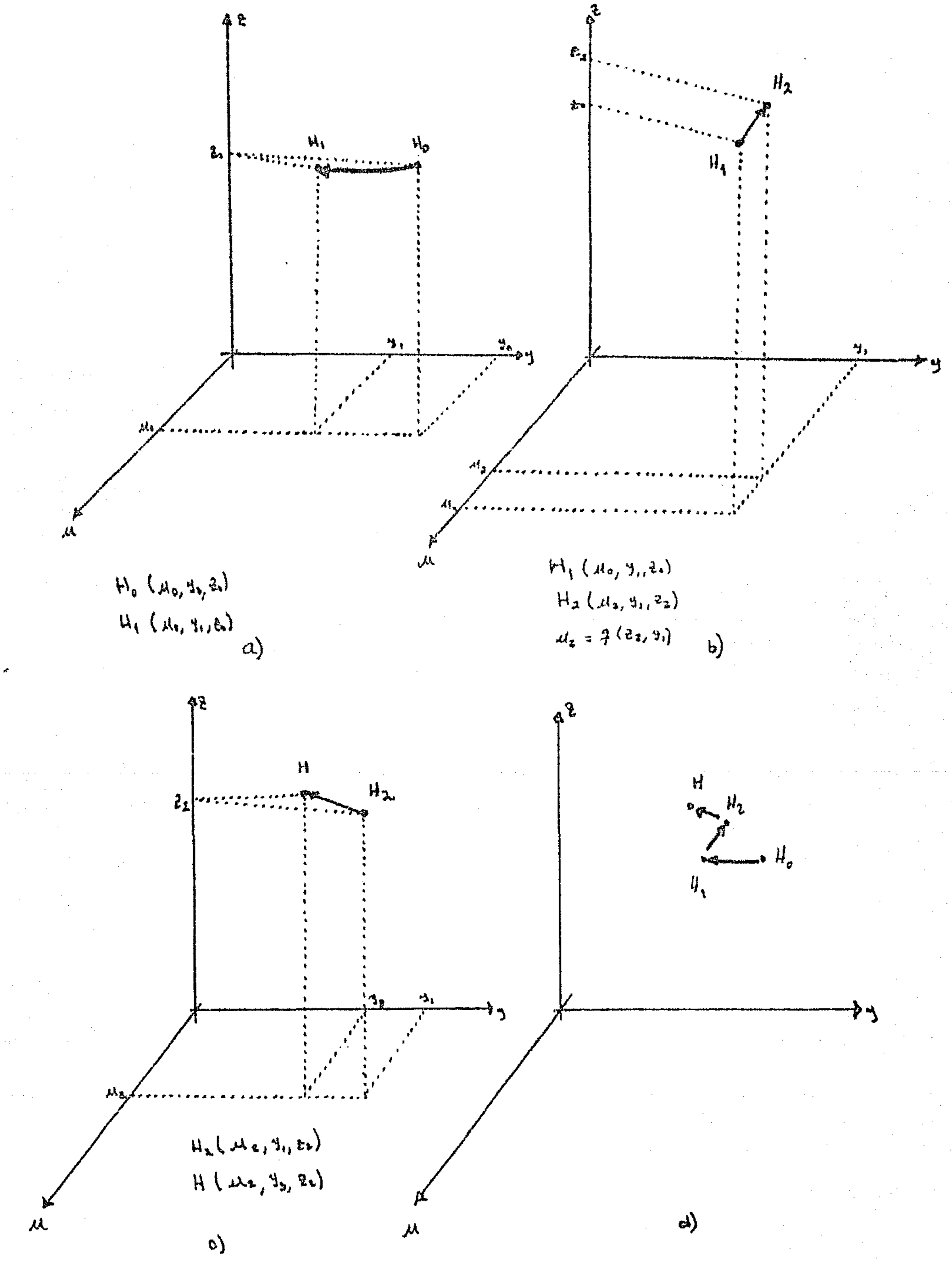
ii) Ahora pasar de H_1 a H_2 en el plano $y=y_1$. La ecuación (2) ahora será

$$du + Z(u,y_1,z)\, dz = 0 \qquad (4)$$

cuya solucion puede ser escrita en la forma

$$u = \varphi(z,y_1) \qquad (5)$$

donde la constante de integracion es escogida de tal forma que



H0 (x0, y0, z0)
H1 (x0, y1, z0)
a)
H1 (x0, y1, z0)
H2 (x2, y1, z2)
x2 = f (z2, y1)
b)
H2 (x2, y1, z2)
H (x2, y0, z2)
c)
d)

Figura 1.

$$q(z_o, y_1) = u_o \qquad (6)$$

Por lo que las coordenadas de H_2 son

$$(q(z_2, y_1), y_1, z_2) \qquad (7)$$

donde z_2 está dentro de D'.

iii) Finalmente pasar de H_2 a H en el plano $z=z_2$, donde H tendrá las coordenadas

$$(q(z_2, y_1), y_3, z_2) \qquad (8)$$

donde y_3 debe ser escogido de tal modo que este dentro de D' (ver figura 4c).

$q(z, y_1)$ es una función finita y continua de z y y_1, además $\partial q/\partial y_1$ es finita y continua en D'. Considerar la ecuación

$$\partial q/\partial y_1 = 0 \qquad (9)$$

Hay dos posibilidades: Una, la ecuación (9) se satisface ó no en cualquier lugar dentro de D'. Y la otra es que recordando que la ecuación (2), y después la (1) son entonces no integrables, escogemos H_o tal que

$$\left[\partial q/\partial y_1\right]_{y_1 = y_o} \neq 0$$

Luego - guardando las condiciones de continuidad en mente - existen numeros positivos ε_1, ε_2 tal que para algún $z_2 \in [z_o - \varepsilon_1, z_o + \varepsilon_1]$ podemos determinar $y_1 \in [y_o - \sigma, y_o + \sigma']$, asi que $q(z_2, y_1)$ tome algun valor preescrito deslizandose entre los limites $u_o - \varepsilon_2$, $u_o + \varepsilon_2$. De aqui si, para algun número positivo ε_3, tomamos

$$y_3 \in [y_o - \varepsilon_3, y_o + \varepsilon_3]$$

vemos que todos los puntos H que se encuentran en el rango

$$-\varepsilon_2 \leq u - u_o \leq \varepsilon_2$$

$$-\varepsilon_3 \leq y - y_o \leq \varepsilon_3 \qquad (10)$$

$$-\varepsilon_1 \leq x - x_o \leq \varepsilon_1$$

son accesibles a H_o a lo largo de curvas solución de (2). ε_1, ε_2 y ε_3 deben ser tales que los puntos H_o, H_1, H_2 y H se encuentren dentro de D'.

De lo anterior se sigue inmediatamente que bajo las condiciones establecidas hay en general puntos inaccesibles en la vecindad de algún punto inicial escogido arbitrariamente sólamente si (10) es satisfecha dentro de D'. En este caso q y luego Z son independientes de y_1, esto es, de y; y la ecuación (2) es integrable. Consecuentemente, la ecuación (1) es integrable; así que, por $F(x,y,z) = cte$, todas las curvas solución pasando por G_o se encuentran en la superficie

$$F(x,y,z) = F(x_o,y_o,z_o) \qquad (11)$$

Por lo tanto para algún punto un pequeño desplazamiento debe ser perpendicular a (P,Q,R), i.e., perpendicular a la normal a la superficie en el punto. Todo punto G en la vecindad de G_o el cual no se encuentra sobre la superficie integral de la ecuación (11) son inaccesibles a G_o a lo largo de curvas solución de (1).

Demostración de que la entropía total es la suma de la entropía de cada subsistema.

Para cada subsistema

$$dQ_i = \tau_i \, d\sigma_i = \theta/K \, \Sigma_i(\sigma_i) \, d\sigma_i = \theta \, dS_i ; \; i=1,2 \qquad (1)$$

$$dS_i = 1/K \, \Sigma_i(\sigma_i) \, d\sigma_i$$

Para el sistema compuesto

$$dQ = \theta/K \left[\Sigma_1(\sigma_1) \, d\sigma_1 + \Sigma_2(\sigma_2) \, d\sigma_2 \right] \qquad (2)$$

y además

$$dQ = \theta/K \, \Sigma(\sigma_1,\sigma_2) \, d\sigma$$

por lo que

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

y como $\sigma = \sigma(\sigma_1,\sigma_2)$

$$d\sigma = \partial\sigma/\partial\sigma_1 \, d\sigma_1 + \partial\sigma/\partial\sigma_2 \, d\sigma_2$$

de aquí

$$\Sigma(\sigma_1,\sigma_2) \, \partial\sigma/\partial\sigma_1 \, d\sigma_1 + \Sigma \, \partial\sigma/\partial\sigma_2 \, d\sigma_2 = \Sigma_1 \, d\sigma_1 + \Sigma_2 \, d\sigma_2$$

entonces

$$\Sigma \, \partial\sigma/\partial\sigma_1 = \Sigma_1(\sigma_1) \quad y \quad \Sigma \, \partial\sigma/\partial\sigma_2 = \Sigma_2(\sigma_2) \qquad (3)$$

De (3)

$$\partial(\Sigma \, \partial\sigma/\partial\sigma_1)/\partial\sigma_2 = \partial(\Sigma_1)/\partial\sigma_2 \quad y \quad \partial(\Sigma \, \partial\sigma/\partial\sigma_2)/\partial\sigma_1 = \partial(\Sigma_2)/\partial\sigma_1$$

$$\Sigma \, \partial^2\sigma/\partial\sigma_1\partial\sigma_2 + \partial\Sigma/\partial\sigma_2 \, \partial\sigma/\partial\sigma_1 = 0$$

y

$$\Sigma \, \partial^2\sigma/\partial\sigma_2\partial\sigma_1 + \partial\Sigma/\partial\sigma_1 \, \partial\sigma/\partial\sigma_2 = 0$$

restando

$$\partial\Sigma/\partial\sigma_2 \, \partial\sigma/\partial\sigma_1 - \partial\Sigma/\partial\sigma_1 \, \partial\sigma/\partial\sigma_2 = 0 \qquad (4)$$

que es el jacobiano $\partial(\sigma_1,\Sigma)/\partial(\sigma_1,\sigma_2)$.

Por lo que

$$\Sigma(\sigma_1,\sigma_2) = \Sigma(\sigma)$$

y de aquí la entropia total del sistema se define como

$$S = 1/K \int \Sigma(\sigma)\, d\sigma + cte \qquad (5)$$

y escogiendo convenientemente la constante arbitraria se tendrá que la entropia total es la suma de las entropias de los subsistemas.

A P E N D I C E   D

Calor. Se llama calor a la energía transferida entre un sistema y sus alrededores en otra forma diferente a la de trabajo.

Ecuación de Estado. Es una relación entre presión, temperatura y densidad de un fluído.

Energía Interna. La energía interna de un sistema se define, operacionalmete, diciendo que, el cambio en la energía interna que sufre un sistema al evolucionar entre dos estado dados es igual a la cantidad de trabajo adiabatico realizado al llevar al sistema entre esos estados.

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W_{adiab.} \quad (A \to B)$$

Equilibrio Mecanico. Cuando la suma de fuerzas mecánicas es nula.

Equilibrio Químico. Cuando las velocidades de reaccion entre productos y reactivos es igual a la velocidad entre reactivos y productos

Equilibrio Termico. Decimos que un sistema se encuentra en equilibrio térmico si las variables que lo caracterizan permanecen constantes mientras no son alteradas las condiciones externas o las paredes del sistema

Espacio de Gibbs. Espacio cuyos ejes coordenados los conforman las variables termodinamicas extensivas. Dado que T, V, S son no-negativas se restringe dicho espacio. Cualquier punto en dicho espacio representa un estado de equilibrio.

Expresión Diferencial Pfaffiana. Es aquella forma diferencial Pfaffiana cuando $Q = 0$, $f_i = x_i$ y $m = n$, i.e.,

$$\sum_{i=1}^{n} g_i(x_1, \ldots, x_n)\, dx_i$$

Forma Diferencial Pfaffiana. Es aquella forma diferencial de la forma

$$\omega = dQ + g_i\, df_i$$

donde Q, f_i y g_i, $i=1,2,\ldots,m$, son 2m+1 funciones de las n-variables x_j, $j=1,2,\ldots,n$.

Funciones de Clase C^1. Son aquellas funciones cuya derivada existe y es continua

Isoterma. En un sistema donde el proceso es llevado a cabo de tal manera que la temperatura permanece constante, las curvas solución son llamadas isotermas.

Paredes o fronteras de un sistema. Son paredes de un sistema aquellos mecanismos que los separan del resto del universo. La naturaleza de las paredes determina el grado de interacción entre un sistema y sus alrededores.

Relación de Euler. La forma diferencial de la ecuación fundamental es

$$dU = T\ dS + \sum_{k=1}^{t} P_k\ dx_k = \sum_{k=0}^{t} P_k\ dx_k$$

en la cual

$$P_k = \partial U / \partial x_k$$

T dS es el flujo de calor y el segundo término, la suma, es el trabajo. Los parámetros intensivos son funciones de los parámetros extensivos, la relación funcional lleva a las ecuaciones de estado.

La relación de Euler, la cual se sigue de la propiedad de homogeneidad a primer orden, es:

$$U = \sum_{k=0}^{n} P_k\ x_k$$

Sistema. Es aquella parte del universo que el investigador selecciona y separa del resto del universo a fin de someterla a estudio.

Transformada de Legendre. Una transformada de Legendre Parcial puede ser obtenida reemplazando las variables $x_0, x_1, \ldots, x_s$ por $P_0, P_1, \ldots, P_s$. La funcion transformada es:

$$U[P_0, P_1, \ldots, P_s] = U - \sum_{k=0}^{s} P_k\ x_k$$

Las variables naturales de esta función son $P_0, P_1, \ldots, P_s, x_{s+1}, \ldots, x_t$, y las derivadas naturales son

$$\partial U[P_0, \ldots, P_s] / \partial P_k = -\ x_k \quad ; k=0,1,\ldots,s$$

$$\partial U[P_0, \ldots, P_s] / \partial x_k = P_k \quad ; k=s+1,\ldots,t$$

y consecuentemente

$$dU(P_0,\dots,P_s) = \sum_{0}^{s} (-x_k)\, dP_k + \sum_{s+1}^{t} P_k\, dx_k$$

Variables Extensivas. Aquellas que son escalares y aditivas es sistemas compuestos.

Variables Intensivas. Aquellas que no dependen de la cantidad de masa y no son aditivas.

INDICE

BIBLIOGRAFIA

Blinder, S. M.; Journal of Chemestry; Vol.II; Cap. 10; 1949.

Buchadl; American Journal of Physics; Vol. 17; Núms.(1-590); 1949.

Buchadl; American Journal of Physics; Vol. 28; Núms.(1-9); 1960.

Callen, H. B.; Thermodinamics; Willey, USA; 1960.

Carathéodory, C.; Holday-Day Series in Mathematical Physics; Calculus of Variations and Partial Differential Equations of the First Order; Holden-Day Inc.; 1965.

Condon y Odishaw; Handbook of Physics; 1a. y 2a. Edición; 1958.

Chandrasekhar, S.; Radiative Transfer; Dover; Cap.1; 1960.

Elsgoltz, L.; Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional; Editorial MIR; 2a. Ed.; Cap.5; 1977.

Ferry, E. S.; A Handbook of Physics Measurements; 1926.

Greub, W.; Connections, Curvature and Cohomology; Vol.II; Academic Press; New York and London; 1973.

Hermann, R.; Geometry Physics and Sistems; Marcel Dekker, Inc.; Caps. 2,3,5,6.; New York; 1973.

Lavenda; Thermodinamics of Irreversible Processes; Macmillan Press LTD; Gran Bretaña; 1978.

Lester, R.; Differential Equations; 1a. Ed.; McGraw-Hill; Cap.5; 1933.

Margenau and Murphy; The Mathematics of Physics and Chemestry; D. Van Nostrand Company, Inc.; 1956.

Marsden and Tromba; Calculo Vectorial; Addison-Wesley Iberoamericana; Caps.5,6,7.; Mexico 1986.

Sneddon Ian; Elements of Partial Differential Equations; McGraw-Hill; Caps.1,2.; 1962.

Weinhold, F.; Metric Geometry of Equilibrium; Thermodinamics; Journal of Chemical Physics; Vol.63 Num.6; 15 Sep. 1975; pps. 2479-2501.

Weinhold, F.; Thermodinamics and Geometry; Physics Today; Mar.1976; pps. 23-30.