

Levis Zerpa Morloy*

Fundamentos lógicos de la calorimetría clásica

En el presente trabajo esbozaremos una reconstrucción conjuntista, basada en la metateoría estructural¹, de la teoría calorimétrica clásica tal como es axiomatizada informalmente en Truesdell y Bharatha [1977]², y señalaremos muy brevemente algunas cuestiones metodológicas importantes y ampliamente debatidas en la literatura. Debido al estado lógicamente insatisfactorio que presentan los trabajos de los pioneros de la termodinámica y las exposiciones usuales de esta teoría, diversos autores (véase, por ejemplo, Truesdell [1980], Suppes [1987] y Bridgman [1961]) han subrayado la importancia de llevar a cabo un análisis lógico de los fundamentos de la termodinámica clásica, y en consecuencia, de la teoría calorimétrica que la precede lógica e históricamente. En concreto, se consideran aquí los principios fundamentales de la calorimetría (desarrollada entre finales del siglo XVIII y la primera mitad del siglo XIX) requeridos para formular deductivamente la termodinámica clásica de Carnot a Reech.

* Escuela de Filosofía. Universidad Central de Venezuela.

1 Vid. Stegmüller [1983], Moulines [1981] y Balzer *et al.* [1987]. «*The structuralist program owes its present name to a methodological proposal: To take not statements (as usual) but rather structures as the basic units of scientific knowledge. 'Structure' is meant here in the standard set-theoretical sense.*» (Moulines [1991a], p. 316). En la teoría semántica de Beth-van Fraassen también se ha enfatizado este punto.

2 En lo sucesivo utilizaremos la abreviatura «TB». La axiomatización llevada a cabo en ese trabajo se restringe al período comprendido entre la clásica memoria de Carnot (1824, vid. traducción castellana en [1987]) y los importantes (y olvidados) trabajos de Ferdinand Reech (1853).

Otro de los motivos para la presente investigación es la controversia suscitada por la aplicación de la metateoría estructural a la reconstrucción de teorías físicas específicas. En consecuencia, nuestra estrategia general será la siguiente: en primer lugar, definiremos las dos estructuras o elementos teóricos fundamentales, los cuales denominamos «*calorimetría general (=CG)*» y «*teoría calorimétrica que incluye el axioma sobre calores latentes y específicos (=CLE)*». El primero es una estructura muy general en la cual se caracterizan las funciones primativas de la reconstrucción y se postula, como ley fundamental, la generalización de Euler de la ecuación de estado de los gases ideales. En la segunda, el axioma sobre calores latentes y específicos permite demostrar el teorema calorimétrico fundamental y definir las dos líneas de especialización: los procesos adiabáticos y la introducción de la entropía.

Es interesante observar que los ejemplos considerados en Balzer *et al.* [1987] constan de un único elemento teórico básico y un conjunto de especializaciones de éste. Pero el ejemplo que nos ocupa presenta mayor complejidad, por lo cual preferimos definir un primer elemento teórico general (a saber, T(CG)) y un segundo elemento teórico, T(CLE), producido mediante expansión modeloteórica del primero.

§ 1

TÉRMINOS PRIMITIVOS: ¿Cuáles conceptos vamos a escoger como primitivos en los modelos de la CG? Siguiendo a Carnot ([1987], nota 7 de las pp. 42-3) elegimos las funciones de *volumen* V, «*temperatura empírica*» Θ , *presión* p y *calentamiento* Q. Estas son funciones real-valoradas cuyo dominio es un *intervalo temporal* que denotaremos por $[t_1, t_2]$; por tanto, asumimos también como primitivo el concepto de *tiempo físico* t.

OBSERVACIÓN 1:

- i) Debido a que el término 'calor' se ha empleado de diversas maneras, significando algunas veces la energía interna, la «cantidad total» de calor en un cuerpo, etc., se introduce el calentamiento como la función cuyo dominio es un intervalo temporal y cuyo recorrido es la medida respecto al tiempo

(*time-rate*) en la que el calor es suministrado a un cuerpo; así pues, ‘calor’ es un término definido mientras ‘calentamiento’ es primitivo en la axiomática.

- ii) Informalmente hablando, la teoría se refiere a *fluidos homogéneos* —por ejemplo, una cierta masa de líquido tal que en cualquier punto la densidad y la temperatura tienen el mismo valor en un mismo instante t , en todos los puntos de un dominio a considerar— y no toma en cuenta cambios de fase («...*different phases of a natural body may be regarded as being in fact different bodies...*» TB, p. 4).

OBSERVACIÓN 2: Para llevar a cabo la reconstrucción necesitamos imponer ciertas condiciones formales mínimas a las funciones primitivas de la CG. Específicamente, exigimos que V , Θ y p sean funciones de clase $C^{(1)}$ en todo su dominio y que las funciones p y Q sean integrables en el sentido de Euler y Cauchy (no obstante, para la definición de ciertos conceptos conviene exigir la condición más general de Lebesgue-integrabilidad). También es necesario introducir un conjunto finito y no vacío, denotado por «Co», de constantes adimensionales —como la constante universal de los gases— que nos permita formular las ecuaciones de estado que son consideradas en la teoría³. La estructura conjuntista que contiene estas caracterizaciones matemáticas de las funciones primitivas de la CG y del conjunto Co se denomina «*modelo potencial*» de la CG y el predicado « x es un *modelo potencial de la calorimetría general*» o « $x \in M_p(CG)$ » se define, entonces de la siguiente manera⁴:

DEF. 1: $x \in M_p(CG)$ si existen D , Co , $[t_1, t_2]$, V , Θ , p y Q tales que⁵

- 3 Salvo indicación en contrario, usaremos la voz ‘teoría’ en el sentido laxo ordinario y ‘elemento teórico’ en el sentido preciso definido en Balzer *et al.* [1987], cap. 1. La notación « $T(X)$ » indica que X es un elemento teórico.
- 4 El requisito de adimensionalidad permite excluir de Co la constante de Joule J interpretada como el *equivalente mecánico de una unidad de calor*, debido a que pertenece a la teoría termodinámica que se obtiene por *expansión modeloteórica* de la estructura correspondiente a la CG.
- 5 « N » y « R » representan el conjunto de los números naturales y el conjunto de los números reales, respectivamente. La expresión « $f \in C^{(i)}(X)$ » indica que f es de clase $C^{(i)}$ en el conjunto $X \neq \emptyset$. La notación conjuntista empleada es la usual.

- (1) $x = \langle D, Co, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q \rangle$.
- (2) $D \in [\mathbb{R}^+ \cup \{0\}] \times [\mathbb{R}^+ \cup \{0\}]$ es un conjunto no vacío, abierto y conexo.
- (3) $Co = \{c_1, \dots, c_n\}$ donde $n \in \mathbb{N}$, $n > 1$ y cada c_i es una constante adimensional en \mathbb{R} .
- (4) $[t_1, t_2]$ es un intervalo cerrado en \mathbb{R} y $t_2 > t_1$.
- (5) $V: [t_1, t_2] \rightarrow \mathbb{R}$, $Q: [t_1, t_2] \rightarrow \mathbb{R}$ y $V, Q \in C^{(1)}([t_1, t_2])$.
- (6) $p: [t_1, t_2] \rightarrow \mathbb{R}$, $p \in C^{(1)}([t_1, t_2])$ y p es Lebesgue-integrable en $[t_1, t_2]$.
- (7) $Q: [t_1, t_2] \rightarrow \mathbb{R}$ y Q es Lebesgue-integrable en $[t_1, t_2]$.

INTERPRETACIÓN EMPÍRICA BÁSICA:

D representa el *dominio constitutivo* de la teoría.

Cada c_i representa una *constante* propia de un fluido homogéneo (la determinación de las hipótesis estadísticas empleadas para obtener el valor numérico de cada constante no se especifica aquí).

$[t_1, t_2]$ representa un *lapso* o *intervalo temporal*.

V representa el *volumen* de un fluido homogéneo.

Θ representa la *temperatura* de un fluido homogéneo determinada mediante una *escala empírica*, según el sentido intuitivo, pre-termodinámico empleado *explícitamente* por Carnot (haciendo abstracción de la idea de una escala absoluta de temperatura que, según algunos como P. Lervig, aparece *implícitamente* en su obra).

P representa la *presión* que actúa sobre un fluido homogéneo.

Q representa el *calentamiento* de un fluido homogéneo.

OBSERVACIÓN 3: «Interpretación empírica básica» es una noción intuitiva que cumple la función de lo que antiguamente se llamaba «reglas (o principios) de correspondencia». No empleamos la noción de «axioma de interpretación» definida en forma precisa por Moulines ([1991], p. 238) debido a que sólo parece aplicable a los términos primitivos, no a términos definidos como «calor cedido» o «calor absorbido» que hacen referencia directa e ineludible a operaciones de laboratorio. Por otra parte, si se intenta aplicar la teoría semántica expuesta en Bunge [1974] (p. 59 y 64) se obtienen resultados que contradicen la observación 1 y las afirmaciones del propio autor en [1975]: primero, la clase de referencia fáctica de V , Θ , p y Q es el intervalo temporal $[t_1, t_2]$

Fundamentos lógicos de la calorimetría clásica

y, segundo, al aplicar el teorema 2.2 (Bunge [1974], p. 64) a TB se observa que ningún axioma contiene predicados cuya clase de referencia fáctica sea no vacía, luego, según este *explicatum* de la noción de referencia, ¡la clase de referencia fáctica de la teoría calorimétrica es vacía! La razón de esta inadecuación es un enfoque demasiado simplista de la función de referencia: las funciones empleadas en calorimetría y termodinámica no son, ni tienen por qué ser «...function[s] from a set A of concrete systems to a set B of numbers» (p. 59).

OBSERVACIÓN 4: Como la estructura correspondiente a la CG es demasiado general, es sumamente difícil analizar la cuestión sobre el *status* metodológico de sus conceptos primitivos. Como estos mismos conceptos aparecen en el segundo elemento teórico —T(CLE)—, posponemos la discusión hasta la observación 14.

DEF. 2:
$$C = \int_{t_1}^{t_2} Q dt$$

INTERPRETACIÓN EMPÍRICA: C se denomina «*ganancia neta de calor o calor añadido* (al fluido por una fuente a una cierta temperatura en un modelo potencial de la CG) y corresponde a lo que Clausius denota por «Q», a saber, «...the quantity of heat which must be communicated to a gas...» (Clausius [1960], p. 119)⁶

DEF. 3: i) $T^+ = \{t/Q(t) > 0\}$; ii) $T^- = \{t/Q(t) < 0\}$.

DEF. 4: i) $C^+ \equiv \int_{T^+} Q dt$; ii) $C^- \equiv \int_{T^-} Q dt$

INTERPRETACIÓN EMPÍRICA: El número real $C^+(t)$ representa el *calor absorbido* (por un fluido homogéneo de una fuente a una temperatura dada), corresponde a lo que Carnot ([1987], p. 64) llama «*cantidad de calor absorbida*» y es denotado por « Q_1 » en Fermi (§8, p. 32). El número real $C^-(t)$ representa el *calor emitido* (o *cedido* por el fluido

6 Vid. Fermi [1985], §3, p. 16: «*Q* puede interpretarse físicamente como la cantidad de energía que recibe el sistema en formas que difieren del trabajo.»

a la fuente) o «*cantidad de calor cedida*» (Carnot, *ibid.*) que Fermi denota por « Q_2 ».

TEOREMA 1: i) $C^+ = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} (|Q| + Q) dt;$

ii) $C^- = \frac{-1}{2} \int_{t_1}^{t_2} (|Q| - Q) dt$

OBSERVACIÓN 5: Mientras que en la teoría del calórico se obtiene que $C^+ = C^-$ («...*las cantidades de calor absorbidas y cedidas en las diferentes transformaciones se compensan exactamente.*» (Carnot [1987], nota 14 de la p. 54) de tal modo que siempre $C = 0$, en la teoría dinámica del calor de Clausius y Kelvin es válido que

$C = C^+ - C^-$ («*The careful investigations of Joule,... have almost certainly proved... the possibility of increasing the quantity of heat in any circumstances...*» Clausius [1960], p. 110).

NOTACIÓN: Si f es una función de t , $D_t f$ denota la derivada de f respecto al tiempo. Si $f: D \rightarrow \mathbb{R}$, $D_v f$ y $D_\Theta f$ denotan las derivadas de f con respecto al volumen y la temperatura, respectivamente.

DEF. 5: Un *proceso* que experimenta un fluido homogéneo (descrito en un modelo potencial de la CG) es una función vectorial seccionalmente continua $(V, \Theta): [t_1, t_2] \rightarrow D$ tal que

$$\forall t \in [t_1, t_2] (D_t(V(t), \Theta(t)) \neq 0).$$

INTERPRETACIÓN EMPÍRICA: El proceso (V, Θ) ocupa el punto

$(V(t), \Theta(t))$ de D en el tiempo t .

DEF. 6: Sea un proceso $(V(t), \Theta(t))$ definido en $[t_1, t_2]$ y otro proceso $(V^*(t), \Theta^*(t))$ definido en $[t_1^*, t_2^*]$. Decimos que el primer proceso es *equivalente* al segundo, esto es,

$(V(t), \Theta(t)) \sim (V^*(t), \Theta^*(t))$ si existe una función

$\Phi: [t_1, t_2] \rightarrow [t_1^*, t_2^*]$ tal que

i) $\forall t \in [t_1, t_2] (D_t \Phi > 0),$

ii) $\Phi([t_1, t_2]) = [t_1^*, t_2^*]$ y

iii) $V^*(\Phi(t)) = V(t)$.

TEOREMA 2: \sim es una relación de equivalencia.

DEF. 7: La clase de equivalencia formada por todos los procesos equivalentes a uno dado se denomina *trayectoria (path) T*. (NOTA: ésta constituye una curva de clase $C^{(1)}$ en D).

DEF. 8:
$$L = \int_{t_1}^{t_2} p D_t V dt$$

INTERPRETACIÓN EMPÍRICA: L representa el *trabajo* realizado por un fluido homogéneo sujeto a la presión p en un proceso dado.

DEF. 9: La *reversión temporal de un proceso* (V, Θ) es la función $(V_r, \Theta_r): [t_1, t_2] \rightarrow D$ tal que $V_r(t) = V(t_1 + t_2 - t)$ y

$V_r(t) = V(t_1 + t_2 - t)$. La *reversión temporal de una trayectoria T* es la clase de equivalencia generada por la reversión temporal de un proceso dado.

OBSERVACIÓN 6: Haciendo V o Θ constantes se definen procesos isócoros e isotermos y las trayectorias correspondientes: isócoras e isotermas.

DEF. 10:

- i) Un proceso (V, Q) es *simple* si $(V(t_i), Q(t_i)) \neq (V(t_j), Q(t_j))$ para cualesquiera $t_i, t_j \in [t_1, t_2]$, $t_i \neq t_j$.
- ii) (V, Q) es *cíclico* si $V(t_1) = V(t_2)$ y $Q(t_1) = Q(t_2)$.
- iii) Un *ciclo simple* es la clase de equivalencia generada por un proceso simple y cíclico.

OBSERVACIÓN 7:

- i) El teorema de Jordan y el número de giros de (una representación paramétrica del proceso que genera) un ciclo simple permiten justificar la distinción entre una región *exterior* y otra *interior* a éste y definir su *orientación* en forma precisa.
- ii) Las estructuras fundamentales de la CG o «modelos actuales» son aquellas que incluyen la *ley fundamental de la teoría, a saber: la ecuación térmica de estado* $p = f^p(V, \Theta)$ de Euler — obtenida generalizando $pV = R\Theta$ (donde «R» denota la constante universal de los gases, la cual indica que la presión que

actúa sobre un fluido homogéneo es una función del volumen y la temperatura (« f^p » denota el funcional «presión»; nótese la confusión lógica patente en la notación habitual $p = p(V, \Theta)$).

DEF 11: $x \in M(CG)$ si existen $D, C_0, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q$ y f^p tales que

(1) $x = \langle D, C_0, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q, f^p \rangle$.

(2) $y = \langle D, C_0, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q \rangle \in M_p(CG)$.

(3) $f^p: D \rightarrow \mathbb{R}$ y $f^p \in C^{(1)}(D)$.

(4) $\forall t \in [t_1, t_2] (p(t) = f^p(V(t), \Theta(t)) \wedge D_1 f^p < 0)$ ⁷.

DEF. 12: Si f^p tiene valor constante en cualquier punto de una curva en D , ésta se denomina isóbara (correspondiente a dicho fluido homogéneo).

OBSERVACIÓN 8: Como V es una función continuamente diferenciable de Θ a lo largo de una isóbara, entonces las condiciones de existencia de la ecuación diferencial $D_\Theta V = -D_\Theta f^p / D_V f^p$ —dadas por el teorema de existencia de Peano— constituyen las condiciones de existencia de una isóbara. Más aún, mediante el teorema de la función implícita se muestra que dos isóbaras definidas en el mismo intervalo de temperaturas son iguales.

La próxima definición y el teorema que le sigue contienen una importante extensión de la teoría clásica, lo cual constituye una respuesta precisa a la observación de Bridgman [1961], p. 6.

DEF. 13:

- i) Un punto $(V(t), \Theta(t)) \in D$ se denomina punto pizotrópico si $D_\Theta f^p(V(t), \Theta(t)) = 0$.
- ii) Una parte pizotrópica de D es un conjunto no vacío y abierto de puntos pizotrópicos.
- iii) Una curva constituida por puntos pizotrópicos se denomina pizótropa.

TEOREMA 3⁸:

- i) En un punto pizotrópico, una isóbara corta ortogonalmente a una isotermia.
- ii) En una parte pizotrópica, $p = f^p(V)$.
- iii) Si $f^p \in C^{(2)}(D)$, entonces $D_{V,e} f^p D_V V(s) + D_{\Theta,e} f^p D_\Theta Q(s) = 0$ es la ecuación diferencial de una pizótropa.

7 Nótese que $M_p \in M$.

Fundamentos lógicos de la calorimetría clásica

OBSERVACIÓN 9: Mediante aplicación del teorema de Green o transformación de Ampère se demuestra el siguiente teorema.

TEOREMA 4 (1er teorema de reversión temporal):

i) Si T es una trayectoria, entonces

$$L(T_1 * T_2) = L(T_1) + L(T_2) \text{ y } L(T_r) = -L(T).$$

ii) Sea T un ciclo simple orientado positivamente el cual es frontera de una región R incluida en D . Entonces,

$$L(T) = \int_R \int_D \rho dV d\Theta$$

OBSERVACIÓN 10:

- i) Nótese la diferencia conceptual, frecuentemente pasada por alto, entre la operación física «*» de concatenación de trayectorias y la operación (puramente conceptual) de suma de números reales.
- ii) Si se caracteriza o se define explícitamente la operación * (por ejemplo, a la manera de Balzer et al. [1987], pp. 140-1), entonces podemos considerar el principio de aditividad para la magnitud extensiva L formulado en el teorema anterior como una *condición de ligadura* que conecta los distintos modelos potenciales de la CG. Otra condición de ligadura obvia es la siguiente: en todos los modelos potenciales de la CG las constantes incluidas en C_0 tienen el mismo valor.
- iii) Las únicas ecuaciones de estado consideradas aquí son la de gases ideales y la de van der Waals —si bien otras ecuaciones de estado pueden formularse de manera similar. Estas constituyen las dos *especializaciones* que definimos seguidamente.

DEF. 14: $x \in GI$ (« x es un *fluido de gas ideal*») si $x \in M(CG)$,

$$f^p = R\Theta/V, R \in C_0 \text{ y } R > 0.$$

DEF. 15: $x \in vW$ (« x es un *fluido de van der Waals*») si $x \in M(CG)$,
 $f^p = R\Theta/(V-b) - a/V^2, R, a, b \in C_0 \text{ y } R, a, b > 0.$

OBSERVACIÓN 11: Las ecuaciones de estado clásicas describen fluidos sin puntos pizotrópicos. Salvo algunas investigaciones llevadas a cabo por Bridgman, los datos obtenidos sobre fluidos que describen

pizótropas son escasos y no parece haberse encontrado una relación funcional explícita.

§ 2

A continuación definimos la estructura «*x* es un *modelo potencial* de la *teoría calorimétrica que incluye el axioma sobre calores latentes y específicos* (= CLE)» o «*x* ∈ M_p (CLE)»:

DEF. 16: *x* ∈ M_p (CLE) si existen *D*, *Co*, $[t_1, t_2]$, *V*, Θ , *p*, *Q*, f^p , Δ_v y K_v tales que

- (1) $x = \langle D, Co, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q, f^p, \Delta_v \text{ y } K_v \rangle$.
- (2) $\langle D, Co, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q, f^p \rangle \in M(CG)$.
- (3) $\Delta_v: D \rightarrow \mathbb{R}$, $K_v: D \rightarrow \mathbb{R}$ y $\Delta_v, K_v \in C^{(1)}(D)$.

OBSERVACIÓN 12: Δ_v representa el funcional *calor latente con respecto al volumen*, cuyo significado coincide con el de Black e Ivory⁸ excepto en que no se restringe a la teoría del calórico y no toma en cuenta cambios de fase (Black empleaba precisamente un calorímetro «de cambio de fase» en sus experimentos)⁹. K_v es el *calor específico* en el sentido de Lavoisier y Laplace. En Clausius [1960], Δ_v es denotado por « dQ/dv » y K_v por « dQ/dt » siendo *v* el volumen y *t* la temperatura. Es claro que la importancia de estos conceptos para el desarrollo de la calorimetría clásica es fundamental¹⁰.

8 «*the absolute heat which causes a given rise of temperature, or a given dilatation, is resolvable into two distinct parts; of which one is capable of producing the given rise of temperature, when the volume of the air remains constant; and the other enters into air, and somehow unites with it while it is expanding.... The first may be called the heat of temperature, and the second might very properly be named the heat of expansion; but I shall use the well known term, latent heat, understanding by it the heat that accumulates in a mass of air when the volume increases, and is again extricated from it when the volume decreases.*» (Ivory (1827), citado en Truesdell [1980], p. 17, nota 4).

9 Vid. Hemminger y Höhne [1984], 5-6 y 136-137.

10 «...a whole new science of calorimetry, which owed much to Black's clear understanding of the concept of quantity of heat, had grown from his discovery of specific heat and from that of latent heat that he made soon afterwards.» Fox [1971], p. 22.

A continuación definimos la estructura fundamental: «*x* es un *modelo actual* de la *CLE*», la cual proporciona (Def. 17-(4)) una representación lineal de la función de calentamiento en base a los funcionales de calor latente y específico a $V = \text{const.}$ o «axioma de los calores latentes y específicos»:

DEF. 17: $x \in M(\text{CLE})$ si existen $D, C_0, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q, f^p, \Delta_v$ y K_v tales que

(1) $x = \langle D, C_0, [t_1, t_2], V, \Theta, p, Q, f^p, \Delta_v \text{ y } K_v \rangle$.

(2) $x \in M_p(\text{CLE})$.

(3) $\forall (V, \Theta) [Q = \Delta_v(V, \Theta)D_t V + K_v(V, \Theta)D_t \Theta \wedge K_v(V, \Theta) > 0]$.

OBSERVACIÓN 13: Dos muestras del empleo del axioma (4) en las mediciones calorimétricas son las siguientes:

- i) «*but in one important respect they [Lavoisier y Laplace hacia 1780] went beyond Black, for they suggested that the absorption of heat was necessary in order to effect not only melting and vaporization but also expansion. Thus, when a body was heated, some heat would go to raise its temperature and some to increase its volume. The idea, skilfully developed by Laplace, became a most important one during the first quarter of the nineteenth century,...*» (Fox [1971], p. 31).
- ii) Más explícitamente, Clausius escribe: «*the quantity of heat which must be communicated to a gas, while it is brought from any former condition in a definite way to that its volume = v and its temperature = t, may be called Q...*» (Clausius [1960], p. 119).

OBSERVACIÓN 14: Sostenemos la tesis que Q es el único concepto teórico respecto a la teoría calorimétrica o calorimétrico-teórico, mientras que los restantes conceptos primitivos no son propios de la teoría calorimétrica. Es claro que el concepto de presión proviene de la mecánica —de hecho, se define mediante las funciones de fuerza y superficie que son previas a la calorimetría— y la función de volumen se determina en la geometría física, por tanto también es previo a la teoría calorimétrica; lo mismo con el concepto de tiempo físico.

En cambio, el concepto de temperatura empírica Θ presenta problemas adicionales. En primer lugar, después de la distinción clara entre los conceptos de calor y temperatura —presente en Black—, la

medición del calor supone a menudo la determinación *previa* del concepto de temperatura¹¹; por ejemplo, en los calorímetros de Crawford y Wilcke la medición de las cantidades de calor eran reducidas a la medición de diferencias de temperaturas en función del tiempo o de la posición. Considerar a Θ como CG-teórico o CLE-teórico implica convertir ese procedimiento en un círculo vicioso conceptual.

Por otra parte, en vista que el criterio sneediano de teoricidad exige que una magnitud f sea considerada teórica respecto a una teoría T si para toda exposición existente de la teoría en cuestión la descripción de cada método de medición conocido para hallar los valores de f en una aplicación de T presupone la validez de otra (o la misma) aplicación de T , entonces el ejemplo mencionado o el método del termómetro de gas a volumen constante bastan para mostrar que Θ es teórica respecto a la termometría, no a la calorimetría. Por supuesto, la temperatura absoluta —en el sentido de Kelvin— tampoco es calorimétrico teórica pues se define mediante la teoría termodinámica.

Tanto desde el punto de vista de los métodos de medición como desde el punto de vista semántico, el concepto de calentamiento es calorimétrico-teórico. La calorimetría es precisamente la disciplina diseñada para determinar su significado; el término proviene de esta teoría. Por otra parte, al examinar el principio en que se basan los calorímetros empleados en el período considerado, es patente la necesidad de disponer previamente del valor de K_v o de otro término calorimétrico. Por ejemplo, el principio que subyace al calorímetro «de cambio de fase» de Black es $\Delta Q = k \cdot \Delta m$, donde k es el calor específico de transición de la sustancia empleada en el calorímetro y Δm la masa de la sustancia transformada (hielo); sin el valor de k no puede medirse el intercambio de calor y esto supone la validez de el axioma sobre los calores latentes y específicos —formulado de modo que contemple cambios de fase. Igualmente, para efectuar mediciones mediante el calorímetro de hielo de Lavoisier y Laplace —y la versión perfeccionada

11 «*The measurement of a change of temperature in a body as a result of a exchange of heat has remained the fundamental approach of calorimetry from its earliest days to the present time.*» Hemminger y Höhne [1984], p. 23.

Fundamentos lógicos de la calorimetría clásica

por Bunsen hacia 1870—, se requiere, como dato previo, el calor específico de fusión del hielo; y algo similar es aplicable a los ya mencionados calorímetros de Crawford y Wilcke o al de Regnault (1870). Luego, la estructura correspondiente a los *modelos potenciales parciales* de la teoría calorimétrica es aquella formada por los conceptos primitivos de la CG excepto Q.

La demostración del siguiente teorema es análoga a la del teorema 4 y se aplican consideraciones análogas a las formuladas en la observación 10.

TEOREMA 5 (2º teorema de reversión temporal):

- i) Si T es una trayectoria, sea C(T) la ganancia neta de calor de cualquier proceso en T. Entonces, $C(T_1 * T_2) = C(T_1) + C(T_2)$ y $C(T_p) = -C(T)$.

Análogamente, $C^+(T_p) = C^-(T)$ y $C^-(T_p) = C^+(T)$.

- ii) Sea T un ciclo simple orientado positivamente el cual es frontera de una región R incluida en D. Entonces,

$$C(T) = \int_R \int (D_\Theta \Delta_v - D_v K_v) dV d\Theta$$

OBSERVACIÓN 15:

- i) La interpretación de $L(T_p) = -L(T)$ y $C(T_p) = -C(T)$ presenta particular interés al considerar los ciclos de Carnot; pero este tópico pertenece a la teoría propiamente termodinámica y no será discutido aquí).
- ii) Calculando D_p se demuestra en forma sencilla el siguiente teorema.

TEOREMA 6 (Teorema fundamental de la calorimetría clásica):

$$Q = \Delta_p D_t p + K_p D_t \Theta,$$

donde Δ_p representa el *calor latente con respecto a la presión* («...calórico debido al cambio de presión» Carnot [1987], p. 51) y K_p el *calor específico a presión constante* (Crawford), así como también

$$\Delta_P \equiv \frac{\Delta_v}{D_v f^P}, K_P - K_v \equiv -\Delta_v \frac{D_e f^P}{D_v f^P} \quad y$$

$$(K_P - K_v) Q \equiv -\Delta_v \left[\frac{K_v}{\Delta_v f^P} D_t P - K_p D_t V \right]$$

OBSERVACIÓN 16: Las dos representaciones del calentamiento establecidas proporcionan la base conceptual para describir el desarrollo de la teoría calorimétrica en el período considerado. Esto se pone de manifiesto considerando en escorzo las dos *líneas de especialización* fundamentales de la CLE: la primera se obtiene considerando *procesos adiabáticos* y la segunda se caracteriza por la introducción de un *factor integrante* para la forma diferencial $Q = \Delta_v D_t V + K_v D_t \Theta$.

DEF. 18:

- i) Un proceso definido en $[t_1, t_2]$ es *adiabático* si $\forall t \in [t_1, t_2] (Q(t) = 0)$ en él.
- ii) Una *adiabática* es aquella curva de D cuyo vector tangente, en cierta representación paramétrica, es siempre ortogonal al campo vectorial (Δ_v, K_v) .

OBSERVACIÓN 17:

- i) Como Q es una función continuamente diferenciable de V a lo largo de una adiabática, entonces las condiciones de existencia de la ecuación diferencial $D_v \Theta = -\Delta_v / K_v$ (dadas por el teorema de existencia de Cauchy) constituyen las *condiciones de existencia de una adiabática*. La unicidad se demuestra en forma análoga al caso de las isóbaras.
- ii) Al considerar los fluidos de gas ideal y los fluidos de van der Waals en la CLE se obtiene, evidentemente, mucho *más información* que en la CG; en efecto, es ésta la adecuada ubicación lógica de muchos teoremas clásicos, por ejemplo, los que versan sobre procesos adiabáticos —entre ellos el conocido teorema atribuido a Poisson.
- iii) La segunda línea de especialización se caracteriza por la introducción de una función continua y positiva f mediante la

cual se define una función H_f en D tal que $D_t H_f = Q/f$ si $D_e(\Delta_V/f) = D_V(\dot{K}_V/f)$. Esta estrategia permite obtener un enfoque unificado (atribuido a Reech) de la teoría: si $f = \Theta$, se obtiene la teoría calorimétrica basada en la teoría dinámica del calor de Clausius y Kelvin; si $f = 1$ se obtiene la teoría del calórico en la versión de Carnot y Laplace, y si f es una función que depende de Θ , se obtiene una versión más general. En el primer caso se obtiene la *entropía* en el sentido de Clausius y en el segundo se obtiene la «*función de calor*» de Carnot y de Laplace. El interés de este enfoque es evidente desde el punto de vista del *debate sobre la incommensurabilidad de teorías*.

- iv) Específicamente, en diversos pasajes de Kuhn [1970] se mencionan la teoría del calórico y la teoría dinámica del calor como paradigmas rivales, y se hace referencia a la crisis producida entre la decadencia de la primera y el surgimiento de la segunda (es típico el contraste entre las actitudes de Kelvin y Clausius al respecto; véase Clausius [1960], pp. 111-112). Este cambio es descrito como «revolucionario». No obstante, vale la pena señalar que si bien Kuhn ha advertido (vg. en Kuhn [1989]) sobre la pérdida de información producida al «traducir» términos de una tradición científica a otra distinta, es importante señalar las ventajas que presenta un enfoque unificado—obtenido empleando *métodos matemáticos*—de la teoría, con el cual no se pierda o distorsione la *información relevante* (en el sentido de Quine [1960], §53), lo cual parece ser el caso.

Bibliografía

- Balzer *et al.* [1987]: W. Balzer, C. U. Moulines y J. D. Sneed, *An Architectonic for Science. The Structuralist Program*, D. Reidel, Dordrecht-Boston, 1987.
- Bridgman [1969]: P. W. Bridgman, *The Nature of Thermodynamics*, 1º reim-presión de la edición de Harper Torchbook publicada en 1941, Peter Smith, Gloucester, Massachusetts, 1969.
- Bunge [1974]: M. Bunge, *Treatise on Basic Philosophy, vol. I. Semantics I: Sense and Reference*, Reidel, Dordrecht-Boston, 1974.
- Bunge [1975]: M. Bunge, «Teorías fenomenológicas» en *Teoría y Realidad*, Ariel, Barcelona, 2º edic., 1975, pp. 55-86.
- Carnot [1987]: S. Carnot, *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia y otras notas de carácter científico*, trad. de J. O. Ordóñez, Alianza, Madrid, 1987.
- Clausius [1960]: R. Clausius, «On the Motive Power of Heat, and on the Laws which can be Deduced from it for the Theory of Heat», trad. de W. F. Magie en E. Mendoza (Ed.), *Reflections on the Motive Power of Fire by Sadi Carnot and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by É. Clapeyron and R. Clausius*, Dover, Nueva York, 1960, pp. 109-52.
- Fermi [1985]: *Termodinámica*, Editorial Universitaria de Buenos Aires, trad. de E. Rosenblatt, 5º edic., Buenos Aires, 1985.
- Fox [1971]: R. Fox, *The Caloric Theory of Gases from Lavoisier to Regnault*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
- Hemminger y Höhne [1984]: W. Hemminger y G. Höhne, *Calorimetry. Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- Kuhn [1970]: T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, 2º edic. revisada, The University of Chicago Press, Chicago, 1970.
- Kuhn [1989]: T. S. Kuhn, «Comensurabilidad, comparabilidad y comunicabilidad» en *¿Qué son las revoluciones científicas? y otros ensayos*, trad. de J. R. Feito, Ed. Paidós e Instituto de Ciencias de la Educación de la Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, 1989, pp. 95-135.
- Moulines [1982]: C. U. Moulines, «La red teórica de la termodinámica de los sistemas simples» en *Exploraciones Metacientíficas. Estructura, desarrollo y contenido de la ciencia*, Alianza, Madrid, 1982, pp. 132-63.
- Moulines [1991]: C. U. Moulines, *Pluralidad y Recursión. Estudios epistemológicos*, Alianza, Madrid, 1991.
- Moulines [1991a]: C. U. Moulines, «Pragmatics in the Structuralist View of Science» en G. Schurz y G. J. Dorn (Eds.), *Advances in Scientific Philosophy. Essays in Honour of Paul Weingartner on the Occasion of the 60th Anniversary of his Birthday*, Rodopi, 1991.
- Quine [1960]: W. V. O. Quine, *Word and Object*, The M.I.T Press, Cambridge, Massachusetts, 1960.

Fundamentos lógicos de la calorimetría clásica

- Sears [1959]: F. W. Sears, *Introducción a la termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística*, trad. de J. T. Alessio, Reverté, Barcelona, 1959.
- Stegmüller [1979]: W. Stegmüller, *Teoría y experiencia*, trad. de C. U. Moulines, Ariel, Barcelona, 1979.
- Stegmüller [1983]: W. Stegmüller, *Estructura y dinámica de teorías (Segundo tomo de Teoría y experiencia)*, trad. de C. U. Moulines, Ariel, Barcelona, 1983.
- Suppes [1987]: «Filosofía y los fundamentos axiomáticos de la física» en *Estudios de filosofía y metodología de la ciencia*, trad. de J. L. Rolleri, Alianza, Madrid, 1988, pp. 21-7.
- Tisza [1977]: L. Tisza, «Evolution of the Concepts of Thermodynamics» en *Generalized Thermodynamics*, The M.I.T. Press, 1977, pp. 3-52.
- Truesdell [1980]: C. A. Truesdell, *The Tragical History of Thermodynamics 1822-1854*, Springer, Nueva York-Heidelberg-Berlín, 1980.
- Truesdell [1984]: «Suppesian Stews (1980-1981)» en *An Idiot's Fugitive Essays on Science. Methods, Criticism, Training, Circumstances*, Springer, Nueva York, 1984, pp. 504-79.
- Truesdell y Bharatha [1977]: C. A. Truesdell y S. Bharatha, *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines, Rigorously Constructed upon the Foundation Laid by S. Carnot and F. Reech*, Springer, Nueva York, 1977.