

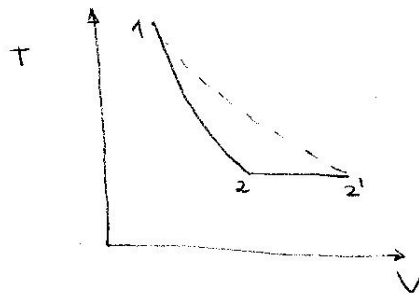
## Formulación de Caratheodory de la Segunda Ley de la Termodinámica

①

## La Existencia de una función Entropía para Procesos ~~reversibles~~.

---

Consideremos un sistema cerrado de un componente en una sola fase. Supongamos que los estados de este sistema se representan en un plano  $T-V$  y al mismo tiempo representamos el siguiente ciclo.



1-2 adiabática  
2-2' isotérmica  
2'-1 cualquiera.

¿Podrá ser la trayectoria 2'-1 una adiabática reversible?  
Veamos.

Para el ciclo

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q_c = W_c$$

pero  $Q_{1-2} = 0$  y  $Q_{2 \rightarrow 2'} > 0$

Si 2'-1 es adiabático entonces  $Q_{2' \rightarrow 1} = 0$  y  $Q_c > 0$

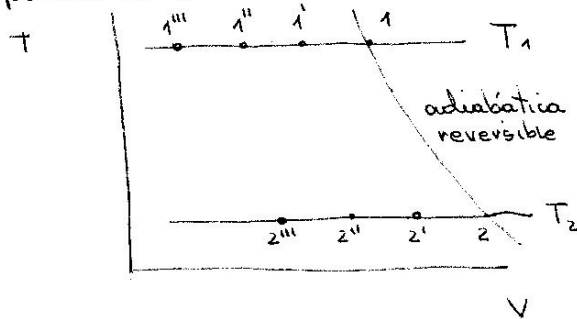
por lo tanto  $W_c > 0$ .

Esto nos dice que absorbiendo en un ciclo una dada cantidad de calor de una fuente a la temperatura  $T$  se puede convertir totalmente en trabajo, violándose así el enunciado de Kelvin, por lo que el proceso 2'  $\rightarrow$  1 no puede ser adiabático reversible.

©

Cómo el argumento es válido para cualquier par isotérmico entre  $z$  y  $z'$ , entonces concluimos que por cualquier punto en el plano  $T-V$  para una y solamente una adiabática o lo que es lo mismo, dos adiabáticas no se cruzan en dicho plano.

Consideremos ahora el mismo sistema y todos los estados que pueden ser alcanzados por una transformación isotérmica a la temperatura  $T_1$  y los alcanzados por un proceso a  $T_2 = \text{cte}$ .



A través de  $(T_1; V_1)$  para una y solamente una adiabática reversible y se muestra en el gráfico anterior interceptando la isoterma  $T_2$  en  $(T_2; V_2)$ .

En virtud de la unicidad de las adiabáticas, ninguna adiabática que pasa por  $1$  intercepta a  $T_2$  en  $2', 2'', 2''' \dots$ .

[ Dado que existe una sola adiabática entre  $1$  y  $2$ ;  $1'$  y  $2'$ ;  $1''$  y  $2'' \dots$  los puntos  $2, 2', 2'' \dots$  no pueden coincidir porque las adiabáticas reversibles no se pueden cruzar.

Aunque todos los puntos sobre la isoterma  $T_2$  que están a la izquierda de  $2$  pueden ser alcanzados vía procesos adiabáticos reversibles desde puntos sobre la isoterma

(3)

$T_1$  que están a la izquierda de 1, todos los puntos en el plano  $(T, V)$  yaciendo a la izquierda de la adiabática reversible que pasa por 1 son inaccesibles desde 1 a través de un camino adiabático.

Concluimos que hay una región del espacio alrededor del punto 1, el cual contiene estados que no pueden ser alcanzados mediante un camino adiabático. Esta es la formulación de Carathéodory de la Segunda ley de la termodinámica.

Exploremos esta propiedad de las adiabáticas reversibles y definamos entropía.

Debido a esta propiedad, cualquier curva adiabática reversible puede ser representada por una función  $T = T(V)$  o  $f(T, V) = \text{constante}$ . Sea  $S(T, V)$  tal función, si la denominamos entropía, entonces

\* (1)  $S(T, V) = \text{constante}$  a través de cualquier proceso adiabático reversible.

Claramente

(2)  $dS(T, V) = 0$  a lo largo de un camino adiabático reversible en el plano  $(T, V)$

(4)

Lo anterior no demuestra la forma detallada de la entropía pero sí asegura su existencia como función matemática debido a la unicidad de las adiabáticas reversibles. Más aún, debido a que las adiabáticas no se pueden cruzar, entonces ellas deben ser funciones monótonas de T. Para Por ello podemos escribir

$$dS(T,V) = \Theta(T,V) dq_{rev} \quad (3)$$

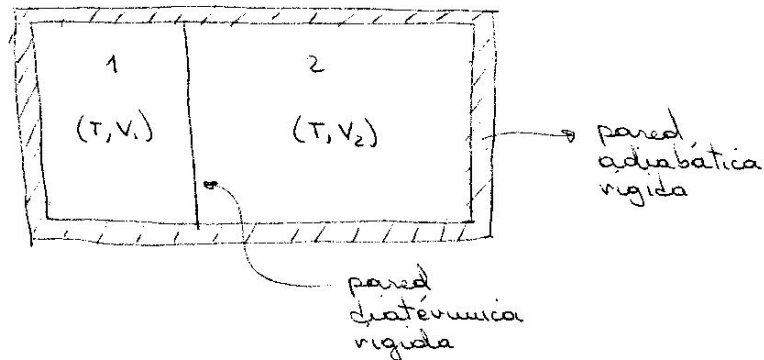
Para un proceso adiabático  $dq_{rev} = 0$  y por lo tanto (3) se reduce a (2).

Para un proceso reversible en general  $dq_{rev} \neq 0$  y (3) es una extensión de (2). Hay que recalcar de que  $dq_{rev}$  depende del camino que conduce a la transferencia de calor.

Puesto que  $S(T,V)$  describe la única adiabática reversible a través del plano  $(T,V)$  y los puntos de este plano son estados del sistema, entonces  $S(T,V)$  debe ser una función del estado del sistema y  $dS(T,V)$  debe ser independiente de la forma (camino) en que el cambio es efectuado. Entonces  $\Theta(T,V)$  es un factor integrante de  $dq_{rev}$ .

⑤

Para determinar  $\Theta(T, V)$  consideremos el siguiente sistema



Los dos subsistemas están en equilibrio térmico. Supongamos que una cantidad de calor  $dq_{rev}$  es transferida de un compartimiento a otro. Como el sistema total es aislado

$$dq_1(rev) = -dq_2(rev) \quad (4)$$

$$ds = 0 = ds_1 + ds_2 \quad (5)$$

Nos demuestra el carácter aditivo de la entropía y deducido de la ecuación 2.

Sustituyendo (3) y (4) en (5)

$$\left[ \Theta_1(T, V_1) - \Theta_2(T, V_2) \right] dq_{rev}^1 = 0 \quad (6)$$

Como el argumento es válido para cualquiera de los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  y además para cualquier  $dq_{rev}$  y en nuestro caso como  $dq_{rev} \neq 0$  se concluye que

$$\Theta_1(T, V_1) = \Theta_2(T, V_2) = \Theta(T)$$

es decir el factor integrante depende únicamente de la temperatura.

⑤

En el análisis anterior nosotros probamos el estado de equilibrio averiguando como responde el sistema cuando una cantidad de calor  $dq_{rev}$  se transfiere entre subvolúmenes que están a una temperatura igual a la del estado de equilibrio original. Este análisis se basó en relacionar una propiedad extensiva con propiedades intensivas es decir  $S = S(T, N)$ .

Para proseguir invertiremos el argumento, esto es, se mantendrá la ec. (5) como la relación fundamental y se relacionarán las deducidas las condiciones relacionando variables intensivas con las variables del estado de equilibrio original.

El análisis del comportamiento del sistema anterior no se basó en la naturaleza de la sustancia de los compartimientos 1 y 2.  $\Theta(T)$  debe ser una función universal de la temperatura cuyo valor no depende de las propiedades particulares de la sustancia y entonces podemos escoger la sustancia más simple, evaluar  $dS$  para la transferencia de calor  $dQ_{rev}$  y entonces evaluar  $\Theta(T)$ . Para ello escogamos el gas ideal

$$PV = nRT$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$

③

la 1<sup>ra</sup> ley nos dice que

$$dE = dq_{rev} - p dv = C_v dT$$

ó

$$dq_{rev} = C_v dT + \frac{nRT}{V} dv$$

pero

$$\textcircled{7} \quad dS = \Theta(T) dq_{rev} = \Theta(T) C_v dT + \Theta(T) \frac{nRT}{V} dv$$

como  $S(T, V)$  es una función de estado entonces sus derivadas cruzadas son iguales y.

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \Theta(T) C_v \right]_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \Theta(T) \frac{nRT}{V} \right] \right\}_V$$

pero

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \Theta(T) C_v \right]_T = \Theta(T) \left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0$$

entonces

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \Theta(T) \frac{nRT}{V} \right] \right\}_V = \frac{nR}{V} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} [\Theta(T) T] \right\}_V = 0$$

o sea

$$T \Theta(T) = cte \quad \textcircled{8}$$

cualquier función que satisfaga esta ecuación debe ser del tipo

$$\Theta(T) = \frac{cte'}{T}$$

(8)

Si escogemos  $(cte)' = 1$  entonces  $\Theta(T)$  es igual a la temperatura del gas ideal y como en nuestro desarrollo  $\Theta(T)$  era independiente de la sustancia entonces la segunda ley introduce una escala de termodinámica de temperatura independiente de la clase de sustancia. Escogimos  $(cte)' = 1$  por razones de simplicidad y porque  $T$  en el gas ideal está completamente definida.

Una revisión de los argumentos anteriormente expuestos demuestra que la relación está basada en la unicidad de las adiabáticas reversibles a través del punto  $(T, V)$  representando el estado del sistema. Se sigue de esta unicidad que  $S(T, V)$  es una función de estado del sistema y no una función que depende como ese estado fue alcanzado. Por lo tanto, se establece que en cualquier proceso reversible

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

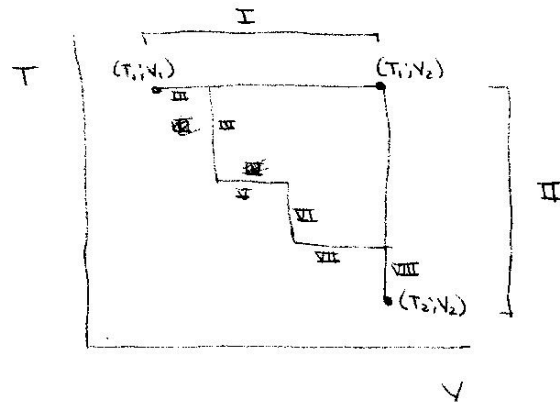
donde  $T$  es la temperatura absoluta. Para un proceso cíclico reversible arbitrario

$$\Delta S_{\text{ciclo}} = 0 = \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Vemos que aunque los procesos reversibles no son logrados experimentalmente, es posible calcular el cambio de entropía en cualquier proceso real.

### Nota

La Ec. (8) puede ser derivada de (7) considerando el siguiente cambio de estado



Como  $S$  es una función de estado

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{\text{II}} \theta(T) \omega(T) dT + \int_{\text{I}} \theta(T) \frac{nRT}{V} dV = \\ &= \int_{\text{III+V+VII}} \theta(T) \frac{nRT}{V} dV + \int_{\text{IV+VI+VIII}} \theta(T) \omega(T) dT \end{aligned}$$

Los integrandos sobre  $T$  son independientes del Volumen  
 Así la integral sobre el volumen  $II$  debe ser igual  
 a la integral sobre  $IV + VI + VIII$ . Para mantener el  
 mismo valor de  $\Delta S$ , entonces la integral sobre el  
 volumen en  $I$  debe ser igual a la integral  $III + V + VII$ ,  
 o sea el integrando sobre la integral de volumen debe  
 ser independiente de  $T$  ~~o sea~~  $T \Theta(T) = \text{constante}$