



# **TEMA 9**

## **FORMULACIÓN DE CARATHEODORY ENTROPIA**

---

### **1. INTRODUCCIÓN**

### **2. FORMALISMO DE CARATHEODORY DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**

### **3. SUPERFICIES ADIABÁTICAS REVERSIBLES**

### **4. ENTROPIA EMPÍRICA**

### **5. INTEGRABILIDAD DE LA FORMA DIFERENCIAL DEL CALOR**

*Información entorno al denominador integrante*

### **6. ESCALA TERMODINÁMICA DE TEMPERATURAS Y CONCEPTO DE ENTROPIA**



# REFERENCIAS

---

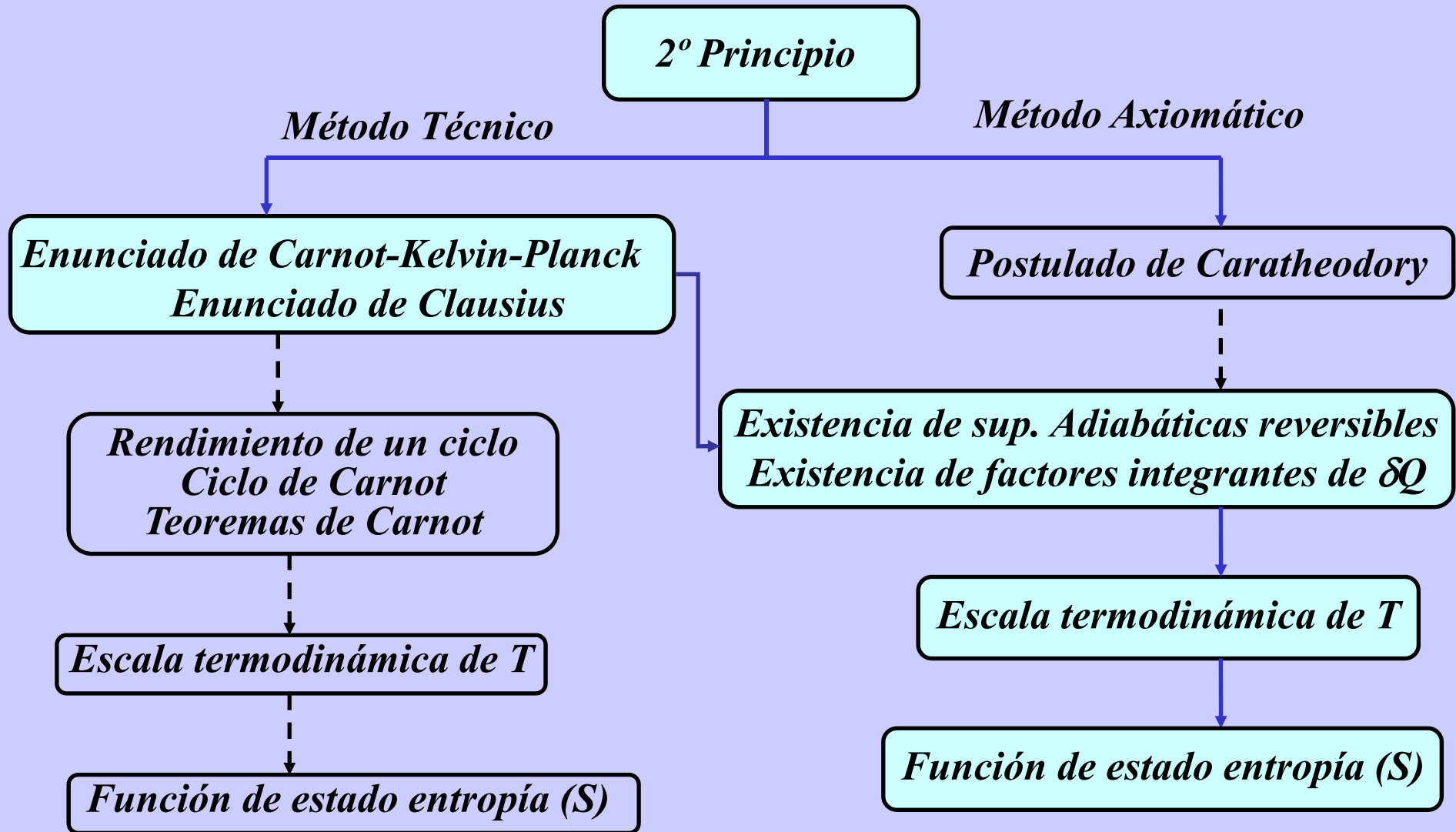
\* *C. Fernández Pineda, S. Velasco Maíllo (Termodinámica) (2009):*  
*Capítulo 6: (Entropía)*

\* *M.W. Zemansky y R.H. Dittman (Calor y Termodinámica):*  
*Capítulo 7 - (Reversibilidad y escala Kelvin de temperatura)*  
*Capítulo 8 - (Entropía)*

\* *J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica):*  
*Capítulo 7 - (Segundo principio de la Termodinámica)*  
*Capítulo 8 - (Entropía)*



# 1. INTRODUCCIÓN



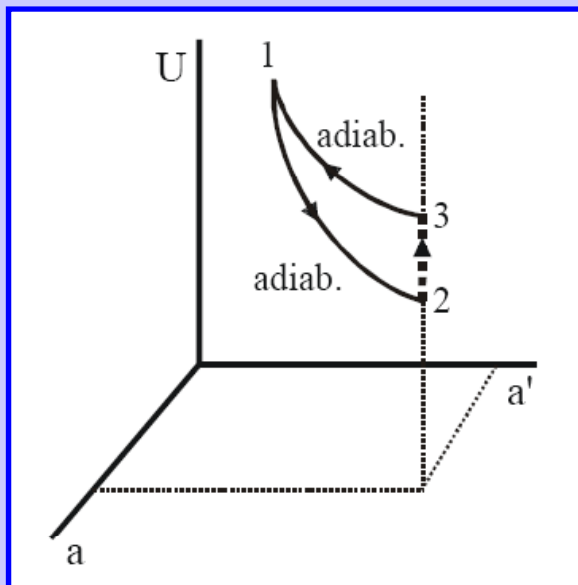


## 2. FORMALISMO DE CARATHEODORY DEL SEGUNDO PRINCIPIO

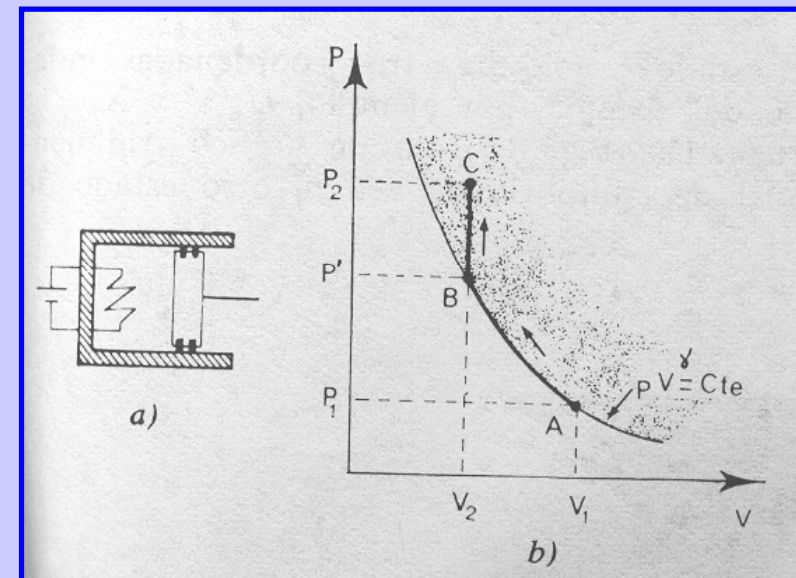
*Dados dos estados de equilibrio termodinámico 2 y 3 de idéntica configuración, sólo uno de ellos es accesible por vía adiabática reversible desde otro estado de equilibrio, 1*



**Constantin Carathéodory  
(1873-1950)**



→ *Caso simple de un gas ideal:*



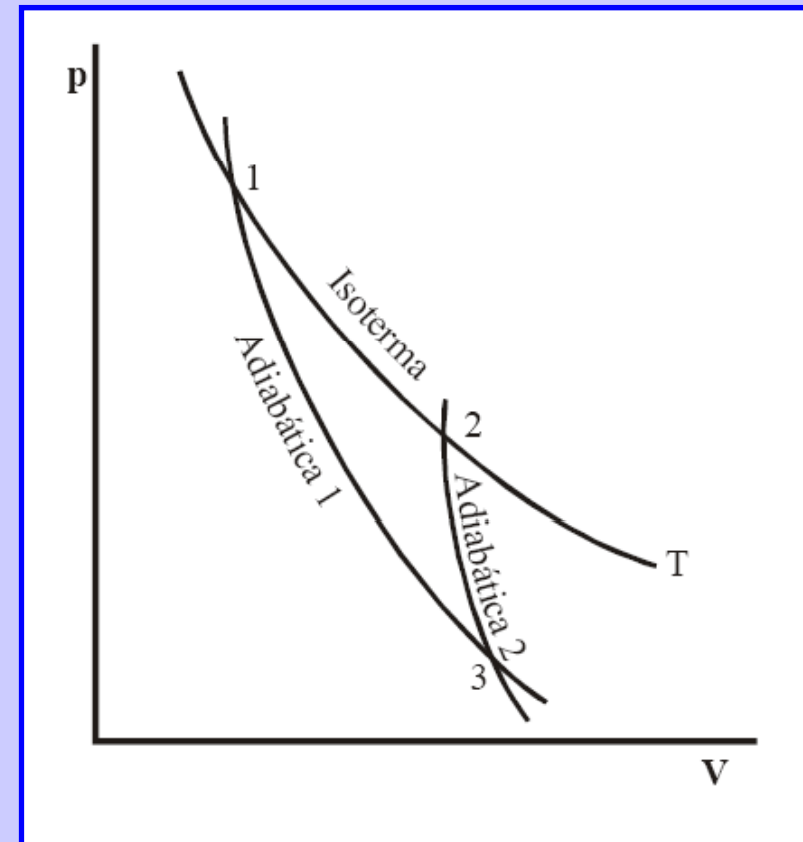
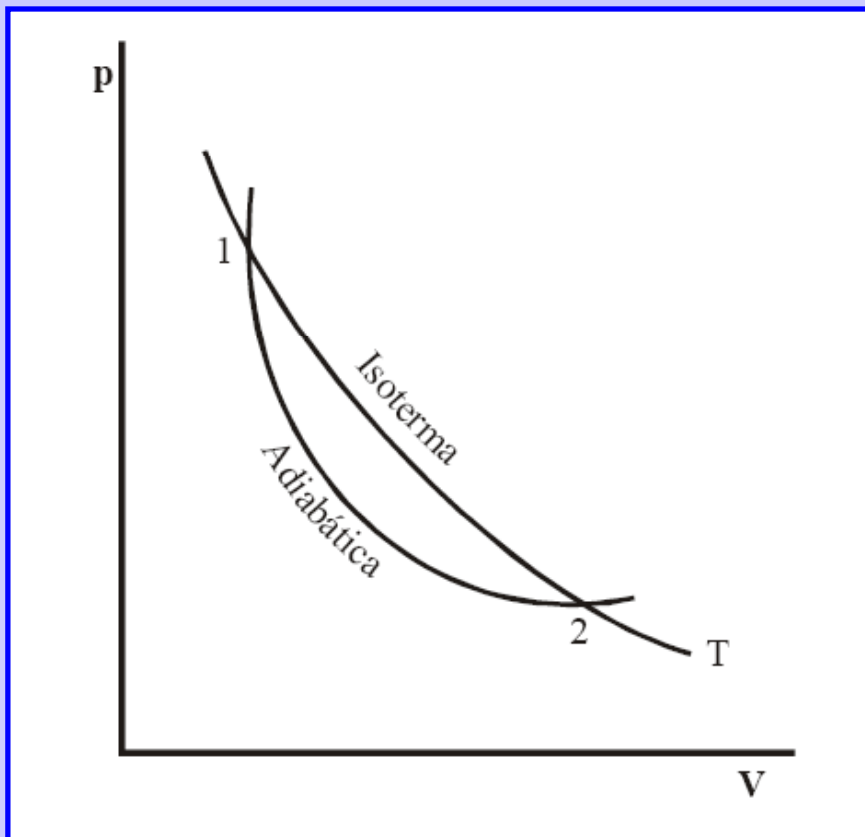


## Aplicaciones del 2º Principio:

**Teoremas de Poincaré**

**Una isoterma y una adiabática cuasiestáticas no pueden tener dos o más estados comunes**

**Dos adiabáticas cuasiestáticas no pueden tener un estado común**

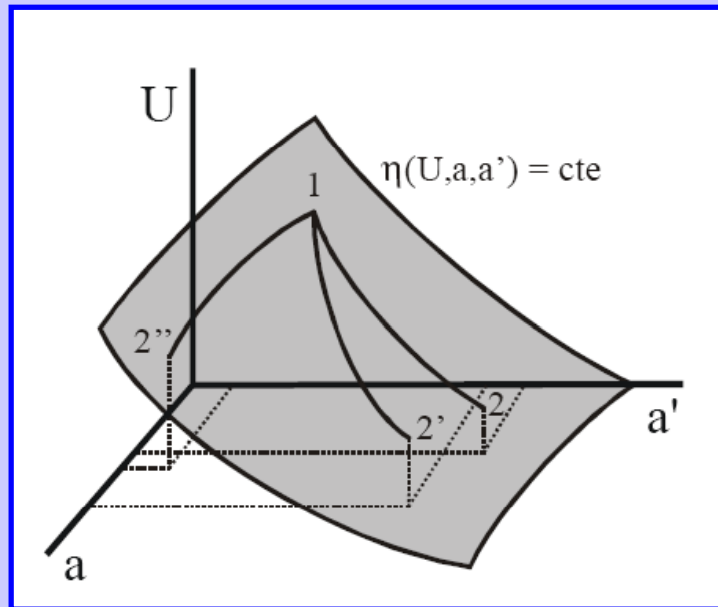




### 3. SUPERFICIES ADIABÁTICAS REVERSIBLES

*Existencia en el espacio termodinámico de superficies adiabáticas reversibles*

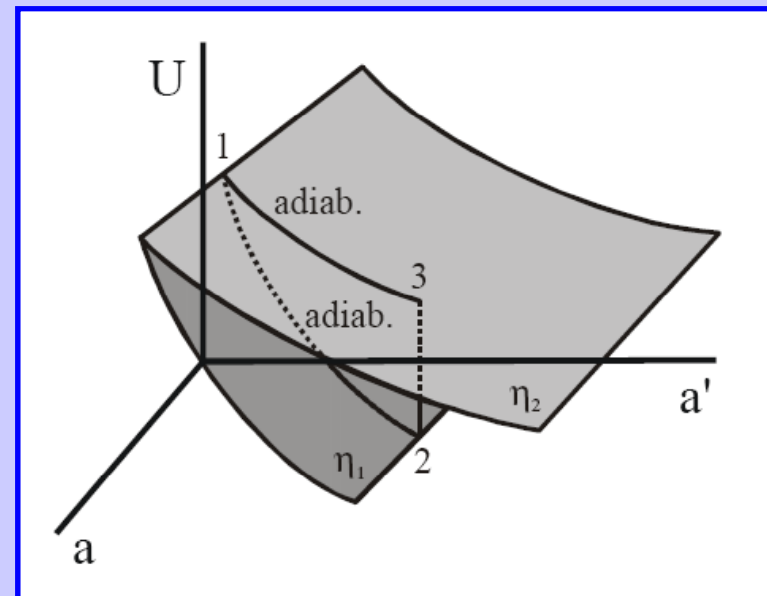
*Cada estado se encuentra sobre una superficie adiabática reversible*



$$\Rightarrow \eta = \eta(U, a, a') = \text{Cte.}$$

*→ Haz de superficies adiabáticas reversibles del sistema*

*Las superficies adiabáticas reversibles no pueden cortarse*

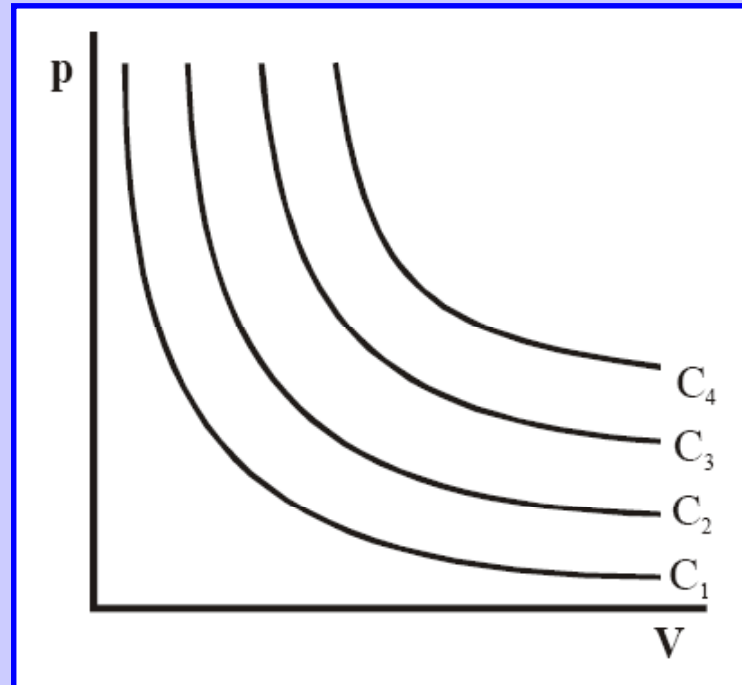




## - Ejemplo dos dimensiones

*Gas ideal:  $PV^\gamma = Cte.$*

$$PV^\gamma = Cte. \Rightarrow \eta(p, V) = Cte.$$





## 4. ENTROPÍA EMPÍRICA

- *Existen en el espacio termodinámico superficies adiabáticas reversibles*
- *Cada estado se encuentra sobre una superficie adiabática reversible*

$$\Rightarrow \eta = \eta(U, a, a') = \text{Cte.}$$

→ *Haz de superficies adiabáticas reversibles del sistema*

⇒ *Función de estado “Entropía Empírica”*

### *Resumen:*

- 1- En el espacio termodinámico de todo sistema existen superficies adiabáticas reversibles definidas mediante expresiones del tipo  $\eta = \eta(U, a, a')$*
- 2- Cuando un proceso tiene lugar sobre una superficie adiabática reversible se cumple que  $\delta Q^{\text{rev}} = 0$  y también  $d\eta = 0$*
- 3- A cada estado de equilibrio le asociamos el valor de la función de estado  $\eta = \eta(U, a, a')$  “entropía empírica” correspondiente a la superficie adiabática reversible (única) que pasa por ese estado*





## 5. INTEGRABILIDAD DE $\delta Q$

*Si el estado de un sistema evoluciona sobre una de las superficies adiabáticas reversibles:*

$$\delta Q^{rev} = 0 \Leftrightarrow d\eta = 0$$

*Si variables de estado  $(\eta, a, a') \Rightarrow U=U(\eta, a, a')$*

**1er Principio:**

$$\delta Q^{rev} = dU - \delta W_1 - \delta W_2 = dU - A da - A' da'$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a,a'} d\eta + \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta,a'} da + \left( \frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a,\eta} da'$$

$$\rightarrow \delta Q^{rev} = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a,a'} d\eta + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta,a'} - A \right] da + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a,\eta} - A' \right] da'$$

**Superficie adiabática reversible:**  $\rightarrow \delta Q^{rev}=0$  y  $d\eta = 0$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta,a'} - A = 0$$

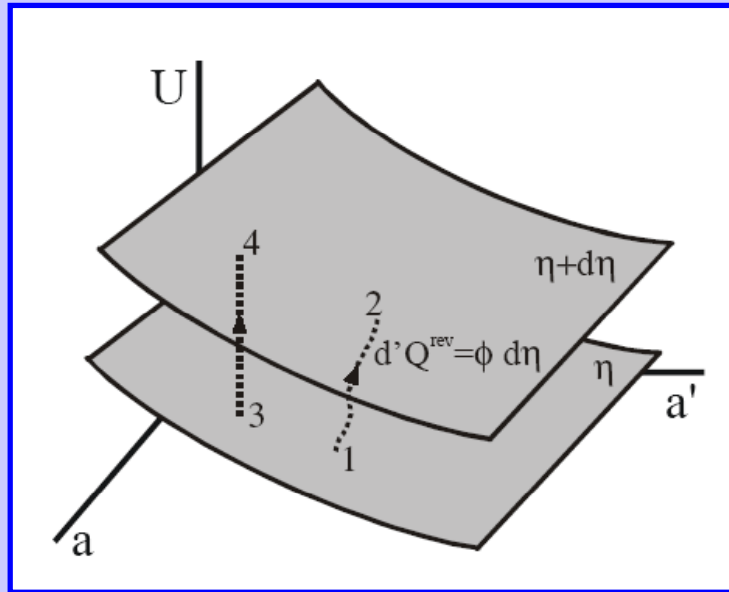
$$\left( \frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a,\eta} - A' = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q^{rev} = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a,a'} d\eta$$

$$\Rightarrow \delta Q^{rev} = \phi(\eta, a, a') d\eta$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a,a'} = \phi(\eta, a, a')$$

$\Leftarrow$  **Nueva función de estado**



$$\Rightarrow \phi(\eta, a, a') \neq 0$$

$$\Rightarrow \phi(\eta, a, a') > 0$$

$$\phi(\eta, a, a') \neq 0 \Rightarrow \frac{1}{\phi(\eta, a, a')} \delta Q^{rev} = \phi^{-1} \delta Q^{rev} = d\eta$$

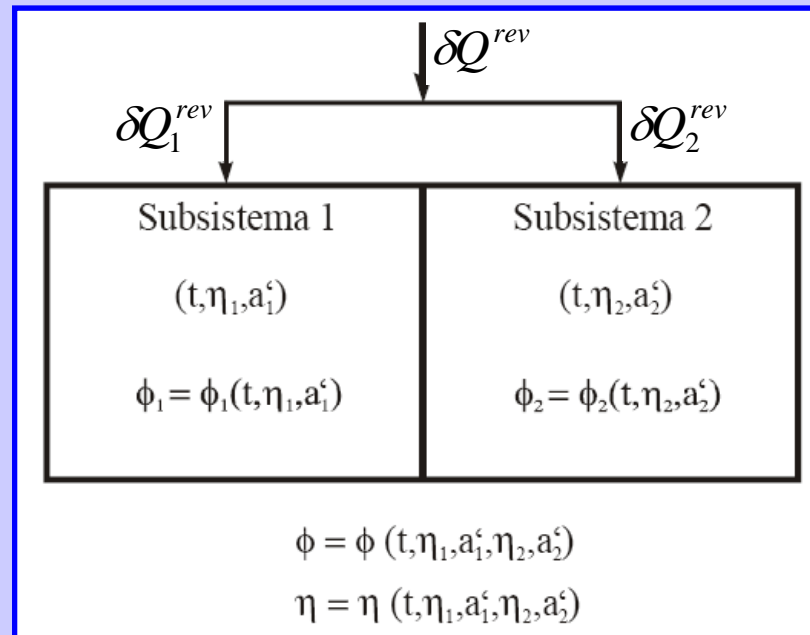
*Factor integrante de  $\delta Q$*

*Diferencial exacta ya que existe la función de estado  $\eta$*

*La función de estado  $\phi$  es un divisor (o denominador) integrante de  $\delta Q$*



*\* Información entorno al denominador integrante*



$$\delta Q^{rev} = \delta Q_1^{rev} + \delta Q_2^{rev}$$

Como:  $\delta Q^{rev} = \phi d\eta$        $\Rightarrow \phi d\eta = \phi_1 d\eta_1 + \phi_2 d\eta_2$

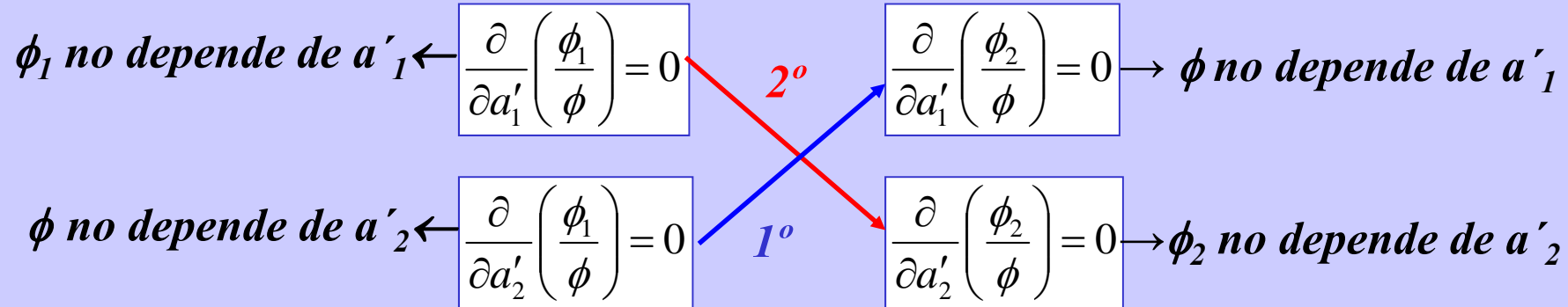
$$\eta = \eta(t, \eta_1, a_1', \eta_2, a_2')$$

$$d\eta = \underbrace{\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_{\eta_1, a_1', \eta_2, a_2'}}_{=0} dt + \underbrace{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \eta_1}\right)_{t, a_1', \eta_2, a_2'}}_{=\phi_1/\phi} d\eta_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial \eta}{\partial a_1'}\right)_{t, \eta_1, \eta_2, a_2'}}_{=0} da_1' + \underbrace{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \eta_2}\right)_{t, \eta_1, a_1', a_2'}}_{=\phi_2/\phi} d\eta_2 + \underbrace{\left(\frac{\partial \eta}{\partial a_2'}\right)_{t, \eta_1, a_1', \eta_2}}_{=0} da_2'$$



**Relaciones de Schwartz:**

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\phi_1}{\phi} \right) = 0 \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\phi_2}{\phi} \right) = 0$$



$1^\circ$ -  $\phi$  no puede depender de la variable  $a'_1$  ni de  $a'_2$

$2^\circ$ -  $\phi_1$  no puede depender de la variable  $a'_1$   
 $\phi_2$  no puede depender de la variable  $a'_2$

$\phi_1 = \phi_1(t,$	$\phi_2 = \phi_2(t, \eta_2)$	$\Rightarrow \phi = \phi(t, \eta_1, \eta_2)$
----------------------	------------------------------	--

$3^\circ$ -  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  y  $\phi$  deben depender de la variable temperatura empírica ( $t$ ) de forma que sus cocientes sean independientes de  $t$

$\Rightarrow \phi_1 = \theta(t) f_1(\eta_1)$	$\Rightarrow \phi_2 = \theta(t) f_2(\eta_2)$	$\Rightarrow \phi = \theta(t) f(\eta_1, \eta_2)$
--	--	--

$$\rightarrow \phi = \theta(t) f(\eta)$$

**Carácter universal**

**Función exclusiva de la entropía empírica**



## **6. ESCALA TERMODINÁMICA DE TEMPERATURAS Y CONCEPTO DE ENTROPÍA**

$$\delta Q^{rev} = \theta(t) f(\eta) d\eta$$

$$f(\eta) d\eta = dS$$

**S:** Entropía termodinámica

$$T = \theta(t)$$

**T:** Temperatura termodinámica

$$\delta Q^{rev} = T dS$$

**Propiedades de S:**

i)- **Función de estado** → **diferencial exacta (dS)**

ii)- **Carácter extensivo**

iii)- **Permanece constante en todo sistema termodinámico que realiza un proceso adiabático reversible**

iv)- **Forma pareja con la temperatura termodinámica (T) en la expresión de la diferencial del calor [S]=J/K**

**Magnitudes específicas: [S<sub>m</sub>]=J/K.mol , [s]=J/K.kg**

$$T = \theta(t)$$

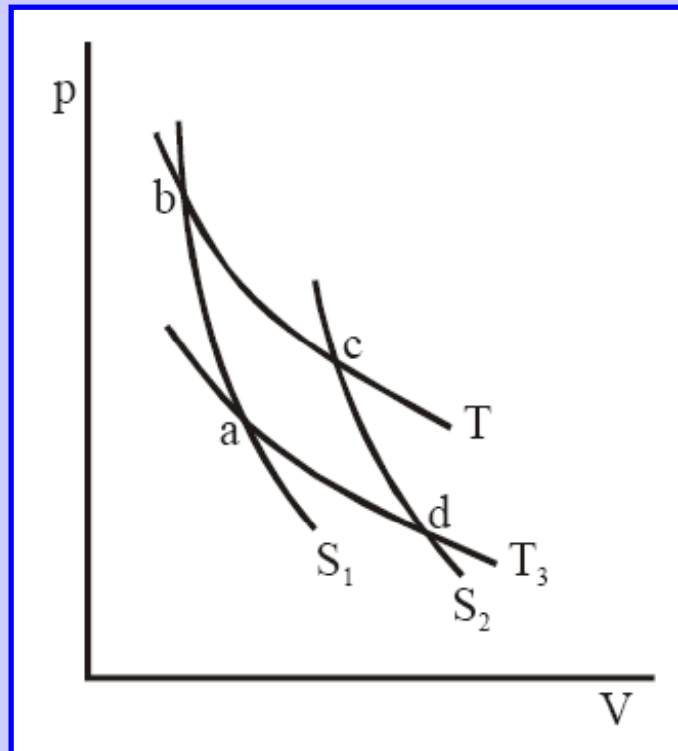
**Tiene un carácter universal ⇒ Definir una “Escala (Absoluta) Termodinámica de Temperaturas” o “Escala Kelvin”**



$$T = \theta(t)$$

¿ *Cómo se puede medir esa temperatura termodinámica en un sistema cualquiera?*

*“Escala Termodinámica de Temperaturas” ↔ “Escala Absoluta del Gas Ideal”*



$$T = \text{Cste. } (b \rightarrow c): \quad Q = T(S_2 - S_1)$$

$$T_3 = \text{Cste. } (a \rightarrow d): \quad Q_3 = T_3(S_2 - S_1)$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{Q_3} = \frac{T}{T_3}$$

*T se puede medir ya que Q y Q<sub>3</sub> se pueden determinar experimentalmente y T<sub>3</sub> se puede fijar a la temperatura del punto triple T<sub>3</sub>=273.16 K*



*Si gas ideal*  $\rightarrow pV=nRT_{id}$

$T_{id} = \text{Cste. } (b \rightarrow c): Q = nRT_{id} \ln\left(\frac{V_c}{V_b}\right)$   
 $T_{id,3} = \text{Cste. } (a \rightarrow d): Q_3 = nRT_{id,3} \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)$

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{T_{id} \ln\left(\frac{V_c}{V_b}\right)}{T_{id,3} \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)}$$

$dU = \delta Q + \delta W$   $\xrightarrow[\text{Gas ideal}]{\text{Transformación adiabática reversible}}$   $nC_{V,m}^{T_{id}} dT = -pdV = -\frac{nRT_{id}}{V} dV$

*Adiab. rev. (a  $\rightarrow$  b):*  $nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_{id}}{T_{id,3}}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$   
*Adiab. rev. (d  $\rightarrow$  c):*  $nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_{id}}{T_{id,3}}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$\Rightarrow \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{Q_3} = \frac{T_{id}}{T_{id,3}} = \frac{T}{T_3} \rightarrow T_{id} = T$$



### *- Expansión adiabática irreversible*

*\* Un mol de gas ideal ( $C_{v,m}=2.5 R$ ) inicialmente a  $T_1=300 K$  se expande de forma adiabática y brusca contra la presión ambiente  $P=101.325 kPa$ , hasta ocupar un nuevo estado de equilibrio con un volumen triple del inicial. Calcular la variación de entropía del sistema.*

### *- Compresión isoterma irreversible*

*\* Un mol de gas ideal se comprime isotérmicamente aplicando una presión constante,  $P=15 \cdot 10^5 Pa$ , desde un volumen  $V_1=18.2 l$  hasta un  $V_2=9.85 l$  a la temperatura  $T=13.2 ^\circ C$ .*

*Determinar el incremento de entropía que experimenta el gas.*