

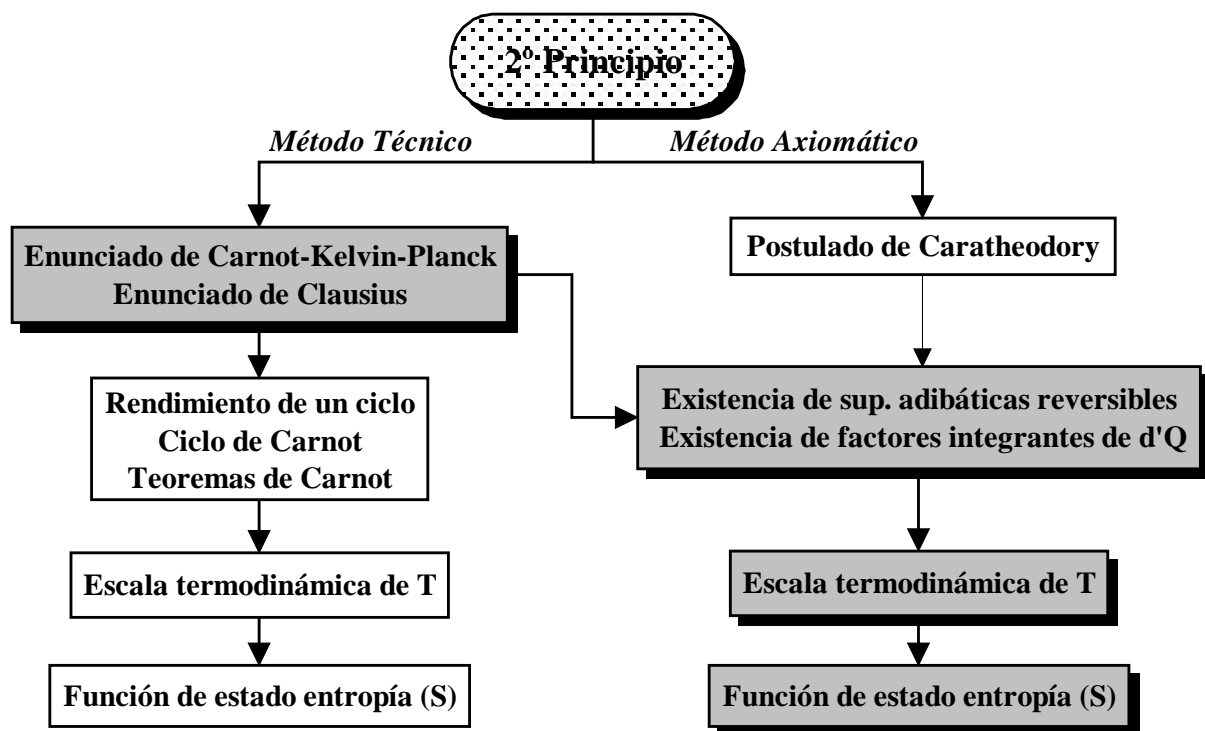
II.- ESTRUCTURA FORMAL

Lección 9ª: Segundo Principio (Formulación de Carathéodory)

1.- Introducción	2
2.- Formalismo de Carathéodory	3
3.- Existencia de superficies adiabáticas reversibles	3
4.- Entropía empírica	5
5.- Carácter holonómico de la diferencial del calor	6
6.- Información en torno al denominador integrante	8
7.- Escala termodinámica de temperaturas	10
8.- Entropía termodinámica	10

1.- Introducción

En la lección 8ª hemos introducido el Segundo Principio siguiendo el denominado “**Método Técnico**”, pues hacíamos referencia a máquinas térmicas aunque, no lo olvidemos, el 2º Principio tiene un carácter universal dentro de la Física. Para seguir el desarrollo del 2º Principio siguiendo las pautas de ese método tendríamos que introducir el denominado “Ciclo de Carnot” y demostrar los dos “Teoremas de Carnot” que hacen referencia al rendimiento energético de dicho ciclo. Finalmente, siempre razonando con máquinas y ciclos termodinámicos, introduciríamos dos variables fundamentales en el desarrollo axiomático de la Termodinámica: la **temperatura termodinámica (T)** y la **entropía termodinámica (S)**. Todo este camino se muestra en la columna izquierda del diagrama adjunto.



El camino indicado tiene el inconveniente de que la referencia continua a máquinas térmicas puede hacer pensar que las conclusiones obtenidas del 2º Principio son sólo válidas para ese tipo de sistemas, lo cual no es cierto, además de carecer en algunos aspectos del rigor necesario. Por ello en esta lección nos guiaremos por el llamado “**Método Axiomático**”, propuesto en 1909 por el matemático griego Constantin Carathéodory (1873-1950), para introducir los conceptos de temperatura y entropía termodinámicas. Sin embargo, en lugar de partir del denominado “Postulado de Carathéodory” (“*En el entorno de todo estado de equilibrio de un sistema existen otros estados que no son accesibles por vía adiabática reversible desde el primero*”) como se hace en la formulación original, simplificaremos considerablemente los razonamientos admitiendo como premisa la validez del enunciado del 2º Principio que hemos denominado de Carnot-Kelvin-Planck.

Tal y como indica el diagrama, apoyándonos en dicho enunciado justificaremos la existencia de **superficies adiabáticas reversibles** en el espacio termodinámico y la de **factores integrantes de la diferencial inexacta del calor, $d'Q$** , o dicho en otras palabras, su **carácter holonómico**. Un estudio matemático simple de esos factores integrantes nos permitirá introducir finalmente la denominada

“Escala Termodinámica de Temperaturas” así como el concepto de una nueva función de estado que nominaremos “Entropía Termodinámica”.

El contenido de esta lección lo desarrollaremos esencialmente siguiendo el texto “Calor y Termodinámica” de M.W. Zemansky y R.H. Dittman, (sexta edición) págs. 175-189, al primero de los cuales se debe la manera original y sencilla que vamos a emplear para abordar, desde un punto de vista didáctico, la abstracta formulación de Carathéodory del 2º Principio.

2.- Formalismo de Carathéodory

3.- Existencia de superficies adiabáticas reversibles

Con el fin de dar una mayor generalidad a los razonamientos¹ consideraremos un sistema termodinámico con tres grados de libertad, el cual de forma general podrá intercambiar energía con el exterior mediante calor y dos tipos distintos de trabajo. La elección de las variables de estado la haremos según convenga en cada caso. En este momento elegiremos la energía interna, U , y los desplazamientos generalizados, a y a' , correspondientes a los dos tipos de trabajo. El espacio termodinámico de este sistema quedará representado tal como se muestra en la Figura 1.

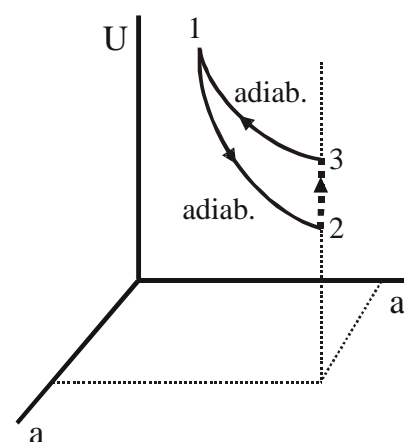


Figura 1

Vamos a demostrar la siguiente proposición (Ver Figura 1): “*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*”.

Antes que nada, conviene resaltar que los tres estados de equilibrio considerados (1, 2 y 3) son cualesquiera con la única restricción de que el 2 y el 3 deben poseer la misma configuración, es decir, tienen los mismos valores de los desplazamientos generalizados (a y a'). Para proceder a la demostración del aserto enunciado razonaremos por reducción al absurdo. Así admitamos que podemos conectar el estado 1 con los estados 2 y 3, respectivamente, mediante sendos procesos adiabáticos reversibles, tal como se indica en la Figura 1. Dado que son reversibles los podemos recorrer en ambos sentidos. Elegimos los sentidos indicados en la Figura para poder describir el siguiente ciclo:

$$1 \xrightarrow{\text{Adiabático}} 2 \xrightarrow{\text{Configuración Cte}} 3 \xrightarrow{\text{Adiabático}} 1$$

en el que el proceso $2 \rightarrow 3$ es un proceso cualquiera (reversible o irreversible) realizado a configuración constante a lo largo del que, en contacto con un solo foco térmico (podría intercambiarse calor con más focos, pero siempre podremos ponerlos en contacto con lo que finalmente todo el calor saldría de un solo foco, el de mayor temperatura), se incrementa la energía interna del sistema. Analicemos este ciclo a la luz del 1º Principio:

¹ El objetivo final de los apartados 3 al 5 es el de justificar el carácter holonómico de la diferencial del calor en procesos reversibles ($d'Q^{\text{rev}}$), es decir, que admite factores integrantes. Se puede demostrar matemáticamente que toda diferencial inexacta con dos grados de libertad posee un factor integrante. Para sistemas con más grados de libertad se precisa el 2º Principio para probar la existencia de factores integrantes.

$$\begin{array}{ll}
 1 \rightarrow 2 & 0 = (U_2 - U_1) - W_1 \\
 2 \rightarrow 3 & Q = (U_3 - U_2) > 0 \\
 3 \rightarrow 1 & 0 = (U_1 - U_3) - W_2 \\
 \hline
 & Q = -(W_1 + W_2) > 0
 \end{array}$$

Llegamos así a la conclusión de que en este ciclo se produce una transformación continua de calor en trabajo sin compensación, lo cual viola el 2º Principio. Este resultado nos demuestra que no podemos aceptar la hipótesis de partida de que desde un mismo estado de equilibrio (1) podamos acceder por vía adiabática reversible a otros dos (o más) que poseen la misma configuración. En definitiva, dado un estado (1) y una determinada configuración (a y a') existirá un único estado de equilibrio (2 ó 3) accesible desde el primero por vía adiabática reversible.

De la proposición que acabamos de demostrar podemos deducir una conclusión importante: “La existencia en el espacio termodinámico de superficies adiabáticas reversibles”.

En efecto, consideremos un estado cualquiera (1), por cada posible configuración, dada por los valores de los desplazamientos generalizados a y a', existirán unos estados 2, 2', 2'',... accesibles por vía adiabática reversible desde el estado (1) elegido (Ver Figura 2). El conjunto de todos esos estados definirán una superficie adiabática reversible en el sentido de que si el sistema evoluciona sobre ella

estará ejecutando procesos de ese tipo. Dicha superficie estará constituida por todos los estados del espacio termodinámico que cumplan la condición de que sean accesibles entre si mediante procesos adiabáticos reversibles. Esta condición, desde un punto de vista matemático, podrá formularse mediante una expresión que relaciona a las tres variables de estado, es decir

$$\eta(U, a, a') = \text{cte} \tag{1}$$

de forma que con valores distintos de la constante se obtiene todo el haz de superficies adiabáticas reversibles del sistema.

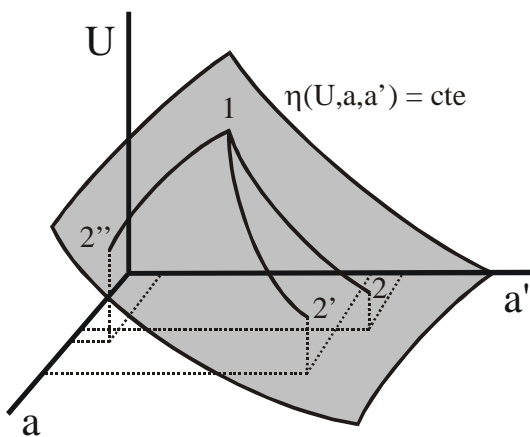


Figura 2

Fácilmente puede demostrarse que estas superficies adiabáticas reversibles no pueden cortarse. En efecto, si dos de estas superficies (que denotaremos con $\eta_1 = \text{cte}$ y $\eta_2 = \text{cte}$, respectivamente) lo hacen, tal como muestra la Figura 3, podríamos seleccionar un punto (1) común a ambas superficies y trazar sendas transformaciones adiabáticas reversibles desde ese estado hasta un estado (2) sobre la superficie η_1 y hasta un estado (3) sobre la superficie η_2 . Tendríamos así un ciclo idéntico al de la Figura 1 que ya hemos demostrado que contradice el 2º Principio. Concluimos, por tanto, que las superficies adiabáticas reversibles no pueden

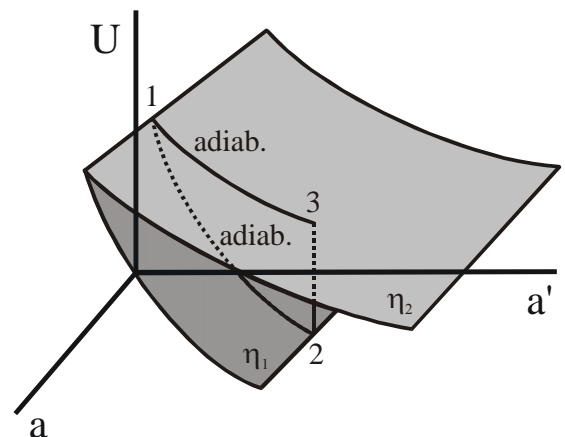


Figura 3

tener ningún punto común.

4.- Entropía empírica

El aserto que acabamos de demostrar nos lleva a poder asegurar que cada estado de equilibrio se encuentra sobre una superficie adiabática reversible, y solo una. Esta superficie está definida por una ecuación del tipo (1) con un valor determinado de la constante. Así vemos en la Figura 3 que una superficie la caracterizamos con un valor η_1 de esa constante y la otra con un valor η_2 . Podemos asignar entonces esos valores a cada uno de los estados que pertenecen a cada superficie, con lo que en realidad llegamos a una consecuencia muy importante ya que estamos definiendo una nueva “función de estado”,

$$\eta = \eta(U, a, a') \quad (2)$$

que denominaremos “**entropía empírica**”.

Como resumen vamos a recordar los conocimientos introducidos hasta ahora, y que necesitaremos en las secciones posteriores:

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

Tal como señalábamos al comienzo de este apartado, hemos estado trabajando con un sistema que posee tres grados de libertad con el fin de poner de manifiesto la generalidad de las ideas introducidas, pero eso nos ha obligado a emplear espacios termodinámicos de tres dimensiones con los que no estamos habituados a trabajar. Por ello puede ser interesante particularizar todo lo visto a un sistema más sencillo como es el gas ideal y contrastar los nuevos conceptos con los que ya conocíamos para ese sistema.

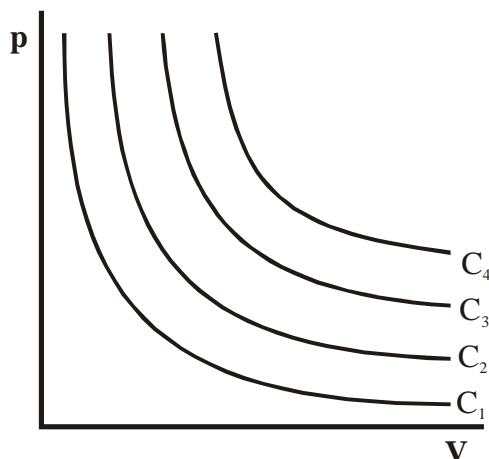


Figura 4

Un gas ideal es un sistema simple con dos grados de libertad. Tomemos las variables de estado (p, V) y representemos en el espacio termodinámico (Figura 4) el haz de adiabáticas reversibles que sabemos cumplen con la ecuación:

$$pV^\gamma = C \quad (3)$$

siendo C una constante. Al tratar ahora con un sistema con tan solo dos grados de libertad las “superficies adiabáticas reversibles” se reducen a curvas que cubren todo el espacio termodinámico (tomando C todos sus valores posibles). De esta forma por cada estado pasará una, y solo una,

transformación adiabática reversible correspondiente a un determinado valor de la constante C. La asignación de ese valor de C a cada estado nos define la función de estado entropía empírica:

$$\eta(p, V) = C \quad (4)$$

5.- Carácter holonómico de la d'Q (Existencia de factores o divisores integrantes de la d'Q)

Apoyándonos en lo indicado en el punto 2 del resumen anterior y la expresión del Primer Principio vamos a justificar que la diferencial inexacta del calor, $d'Q^{\text{rev}}$, tiene carácter holonómico, lo cual significa que admite factores integrantes, es decir, que existen funciones que multiplicando o dividiendo a esa diferencial dan como resultado una diferencial exacta.

Para esta demostración vamos a tener que cambiar nuestra selección de las variables de estado. En efecto, los razonamientos del apartado anterior nos han llevado a justificar la existencia de una nueva función de estado que hemos denominado entropía empírica, η , que caracterizaba las superficies adiabáticas reversibles de forma que si el estado del sistema evoluciona sobre una de esas superficies se cumple que

$$d'Q^{\text{rev}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad d\eta = 0 \quad (5)$$

Dada esta relación es comprensible que si lo que buscamos es obtener información sobre el carácter de la $d'Q^{\text{rev}}$ debemos utilizar la nueva variable η . De esta forma en lo que sigue emplearemos como variables de estado la terna (η, a, a') , con lo que la función energía interna dependerá de ellas $U = U(\eta, a, a')$ y la expresión del Primer Principio para un proceso infinitesimal reversible será:

$$d'Q^{\text{rev}} = dU - d'W_1 - d'W_2 = dU - A da - A' da' \quad (6)$$

donde

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a, a'} d\eta + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta, a'} da + \left(\frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a, \eta} da' \quad (7)$$

con lo que finalmente

$$d'Q^{\text{rev}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a, a'} d\eta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta, a'} - A \right] da + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a, \eta} - A' \right] da' \quad (8)$$

Supongamos ahora que el sistema evoluciona sobre una determinada superficie adiabática reversible cumpliéndose en todo momento que $d'Q^{\text{rev}} = 0$ y que $d\eta = 0$ (ecuación (5)), con lo que de la expresión (8) deducimos que a lo largo del proceso deberá cumplirse también que

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta, a'} - A \right] da + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a, \eta} - A' \right] da' = 0 \quad (9)$$

Ahora bien, las variables a y a' son independientes y por ende también sus variaciones da y da' . La única forma de que la expresión (9) sea siempre nula, cualquiera que sean los valores que tomen las variaciones de a y a' , es que los coeficientes de la misma sean *idénticamente nulos*, es decir:

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\eta, a'} - A \right] &\equiv 0 \\ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a'} \right)_{a, \eta} - A' \right] &\equiv 0 \end{aligned} \tag{10}$$

con lo que en definitiva la expresión (8) queda simplificada en la forma

$$d'Q^{\text{rev}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{a, a'} d\eta = \phi(\eta, a, a') d\eta \tag{11}$$

donde hemos tenido en cuenta que la derivada parcial de la energía interna es una función de las variables de estado, $\phi(\eta, a, a')$, es decir, una nueva función de estado que vamos a analizar a continuación.

Consideremos ahora dos superficies adiabáticas reversibles caracterizadas por sus entropías empíricas η y $(\eta+d\eta)$, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 5. Imaginemos que en un estado tal como el 1 se cumple que $\phi(\eta, a, a') = 0$. Un proceso infinitesimal reversible que partiendo de ese estado alcance la superficie $(\eta+d\eta)$, por ejemplo, en el estado 2 será adiabático reversible de acuerdo con la ecuación (11), por lo que ese estado 2 debe pertenecer a la superficie adiabática reversible η y también pertenece a la superficie $(\eta+d\eta)$ lo cual hemos demostrado que viola el 2º Principio. Llegamos así a la conclusión de que la función ϕ debe ser necesariamente

$$\phi(\eta, a, a') \neq 0 \tag{12}$$

Imaginemos ahora un proceso reversible tal como el $3 \rightarrow 4$ de la Figura 5 que transcurre a configuración constante, es decir, sin intercambio de energía en forma de trabajo y con un incremento de energía interna $dU > 0$. De acuerdo con el 1º Principio:

$$dU = d'Q^{\text{rev}} = \phi(\eta, a, a') d\eta > 0$$

como $d\eta > 0$ concluimos que también

$$\phi(\eta, a, a') > 0 \tag{13}$$

Finalmente, teniendo en cuenta la propiedad (12) de la función $\phi(\eta, a, a')$, de la expresión (11) deducimos que

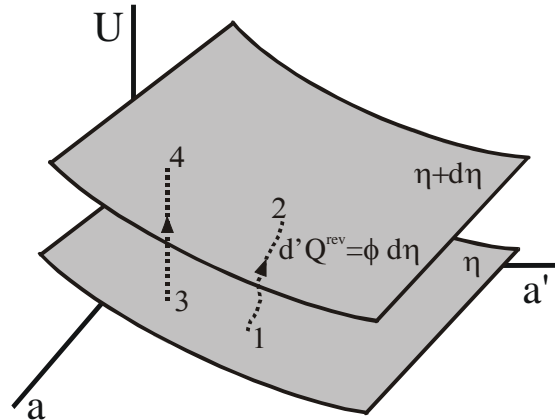


Figura 5

$$\frac{1}{\phi(\eta, a, a')} d'Q^{\text{rev}} = \phi^{-1} d'Q^{\text{rev}} = d\eta \tag{14}$$

es decir, **la función de estado ϕ es un divisor (o denominador) integrante de $d'Q$** ; o bien **ϕ^{-1} es un factor integrante de la diferencial inexacta $d'Q$** , ya que $d\eta$ es una diferencial exacta puesto que existe la función de estado η . Queda así demostrada la proposición referente al carácter holonómico de la diferencial inexacta del calor.

6.- Información en torno al denominador integrante

Vamos a seguir analizando el denominador integrante $\phi(\eta, a, a')$ para ver si podemos obtener información sobre su forma funcional. Para ello a partir de ahora tomaremos como variables de estado la terna (t, η, a') , siendo t la temperatura empírica.

Imaginemos un experimento en el que suministramos de forma reversible una cantidad de calor $d'Q^{\text{rev}}$ a un sistema que consideramos compuesto de dos subsistemas (Figura 6) de forma que reciben las cantidades $d'Q_1^{\text{rev}}$ y $d'Q_2^{\text{rev}}$, respectivamente. Las variables de estado que caracterizan termodinámicamente a cada subsistema están indicadas en la Figura, así como el denominador integrante (ϕ_i) de las $d'Q_i^{\text{rev}}$. Por último en la parte inferior hemos escrito también las funciones correspondientes al sistema global y las variables de estado de las que dependen.

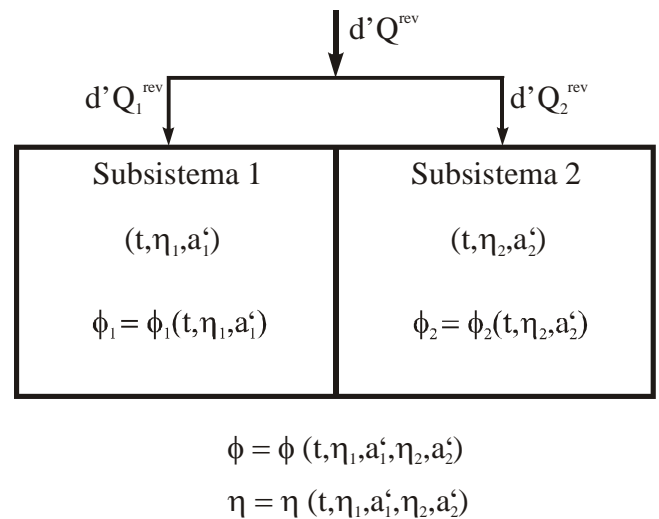


Figura 6

El Principio de Conservación de la Energía nos proporciona una primera relación:

$$d'Q^{\text{rev}} = d'Q_1^{\text{rev}} + d'Q_2^{\text{rev}} \tag{15}$$

que, empleando la expresión (11), se transforma en

$$\phi d\eta = \phi_1 d\eta_1 + \phi_2 d\eta_2 \tag{16}$$

o, dividiendo por ϕ (recordemos que es $\neq 0$), obtenemos que

$$d\eta = \frac{\phi_1}{\phi} d\eta_1 + \frac{\phi_2}{\phi} d\eta_2 \tag{17}$$

Por otra parte, partiendo de la dependencia funcional de la función de estado entropía empírica del sistema global $\eta = \eta(t, \eta_1, a_1, \eta_2, a_2)$ podemos escribir que

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_{\eta_1, a_1, \eta_2, a_2} dt + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \eta_1}\right)_{t, a_1, \eta_2, a_2} d\eta_1 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial a_1}\right)_{t, \eta_1, \eta_2, a_2} da_1 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \eta_2}\right)_{t, \eta_1, a_1, a_2} d\eta_2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial a_2}\right)_{t, \eta_1, a_1, \eta_2} da_2 \quad (18)$$

La comparación de las expresiones (17) y (18) nos permite identificar los coeficientes de las diferenciales de las variables de estado obteniendo

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_{\dots} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial \eta_1}\right)_{\dots} = \frac{\phi_1}{\phi} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial a_1}\right)_{\dots} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial \eta_2}\right)_{\dots} = \frac{\phi_2}{\phi} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial a_2}\right)_{\dots} = 0 \quad (19)$$

Ahora, si tenemos en cuenta que al ser $d\eta$ una diferencial exacta (ya que existe la función η) se deben de cumplir las diferentes relaciones de Schwarz entre los coeficientes de las diferenciales de las variables de estado —cuyos valores vienen dados por las expresiones (19)—, podemos escribir que

$$\begin{array}{ccc} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi_1}{\phi} \right) = 0 & \xleftrightarrow{(3^\circ)} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi_2}{\phi} \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{\phi_1}{\phi} \right) = 0 & \begin{array}{c} \xleftarrow{(2^\circ)} \\ \xrightarrow{(1^\circ)} \end{array} & \frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{\phi_2}{\phi} \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial a_2} \left(\frac{\phi_1}{\phi} \right) = 0 & \begin{array}{c} \xleftarrow{(2^\circ)} \\ \xrightarrow{(1^\circ)} \end{array} & \frac{\partial}{\partial a_2} \left(\frac{\phi_2}{\phi} \right) = 0 \end{array}$$

De donde podemos extraer conclusiones referentes a las dependencias funcionales de los divisores integrantes de los subsistemas 1 y 2 y del sistema global. En efecto, siguiendo el orden marcado en las expresiones anteriores y teniendo en cuenta que los cocientes $\frac{\phi_1}{\phi}$ y $\frac{\phi_2}{\phi}$ dependen, en principio, de las siguientes variables

$$\frac{\phi_1(t, \eta_1, a_1)}{\phi(t, \eta_1, a_1, \eta_2, a_2)} \qquad \frac{\phi_2(t, \eta_2, a_2)}{\phi(t, \eta_1, a_1, \eta_2, a_2)}$$

concluimos que:

- 1° La función ϕ no puede depender de la variable a_1 ni de a_2 .
- 2° La función ϕ_1 no puede depender de la variable a_1 y la función ϕ_2 no puede depender de la variable de a_2 .

Estos dos puntos indican por tanto que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = \phi_1(t, \eta_1) \\ \phi_2 = \phi_2(t, \eta_2) \\ \phi = \phi(t, \eta_1, \eta_2) \end{array} \right.$$

- 3° Las funciones ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ deben depender de la variable temperatura empírica (t) de forma que sus cocientes sean independientes de esa variable, por lo que:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \theta(t) f_1(\eta_1) \\ \phi_2 &= \theta(t) f_2(\eta_2) \\ \phi &= \theta(t) f(\eta_1, \eta_2)\end{aligned}$$

Si prescindimos de los subíndices, la consecuencia final que obtenemos con este sencillo experimento para un sistema general es que el divisor (o factor) integrante de la diferencial inexacta del calor (para procesos reversibles) debe tener la siguiente forma matemática:

$$\phi = \theta(t) f(\eta) \quad (20)$$

siendo $\theta(t)$ una función exclusiva de la temperatura empírica que tiene un **carácter universal** ya que posee el mismo valor en todos los sistemas en equilibrio térmico y $f(\eta)$ una función sólo de la entropía empírica.

7.- Escala termodinámica de temperaturas (T).

8.- Entropía termodinámica (S)

Por todo lo visto hasta ahora deducimos que cuando nos restringimos a **procesos reversibles** la $d'Q^{\text{rev}}$ puede escribirse de la siguiente manera:

$$d'Q^{\text{rev}} = \theta(t) f(\eta) d\eta \quad (21)$$

Además, dado que sabemos que si $d\eta$ es una diferencial exacta, también lo es el producto $f(\eta) \cdot d\eta$ y que la función universal $\theta(t)$ es sólo función de la temperatura empírica, a partir de ahora renombraremos estos factores de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}f(\eta) d\eta = dS &\quad \rightarrow \quad \text{Siendo } S \text{ la } \mathbf{Entropía Termodinámica} \\ \theta(t) = T &\quad \rightarrow \quad \text{Donde } T \text{ es la } \mathbf{Temperatura Termodinámica}\end{aligned}$$

con lo que finalmente tendremos que

$$d'Q^{\text{rev}} = T \cdot dS \quad (22)$$

Tal como hemos introducido la nueva función "**Entropía Termodinámica**", S , tiene una serie de propiedades que resumimos a continuación:

- i) Es una **función de estado** por lo que admite una **diferencial exacta (dS)**.
- ii) Tiene **carácter extensivo**, propiedad cuya demostración dejamos para el alumno.
- 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

por lo que sus unidades son $[S] = \frac{J}{K}$, o bien las correspondientes magnitudes específicas:

$$[S_m] = \frac{J}{K \cdot \text{mol}} \quad \text{y} \quad [s] = \frac{J}{K \cdot \text{kg}}.$$

La **Temperatura Termodinámica** viene definida mediante la función $\theta(t)$ que contiene toda la dependencia funcional del divisor integrante (ϕ) con la temperatura empírica (ecuación (20)). El aspecto más reseñable, que ya hemos señalado anteriormente, es que esta función tiene **carácter universal** en el sentido de que la misma posee el mismo valor en todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico. Ese carácter universal de la función $\theta(t)$ y por ende de la **T** permite definir una **“Escala Termodinámica (Absoluta) de Temperaturas”** o **“Escala Kelvin”** independiente del termómetro, sustancia y magnitud termométricas empleados, resolviendo así el problema práctico generado por la proliferación de escalas termométricas diferentes empleadas en la determinación de la temperatura empírica (t).

Sin embargo, la forma funcional de $\theta(t) = T$ es desconocida por lo que surge la pregunta de cómo podemos “medir” esa temperatura termodinámica en un sistema cualquiera. La respuesta la daremos a continuación cuando demos que la **“Escala Termodinámica de Temperaturas”** coincide numéricamente con la **“Escala Absoluta del Gas Ideal”** que se implementa mediante termómetros de gases.

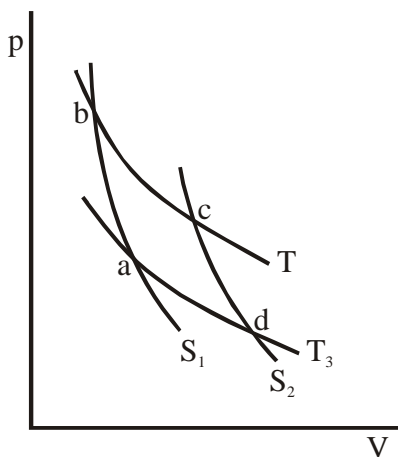


Figura 7

Supongamos un sistema arbitrario que por sencillez consideraremos simple (dos grados de libertad) que evoluciona según un ciclo reversible formado por dos isothermas a temperaturas T y T_3 y dos adiábaticas S_1 y S_2 (Ciclo de Carnot², Figura 7). Empleando la expresión (22) que acabamos de deducir como consecuencia del 2º Principio obtenemos fácilmente que

$$\begin{array}{l}
 b \xrightarrow{T=\text{cte}} c \quad Q = T(S_2 - S_1) \\
 a \xrightarrow{T_3=\text{cte}} d \quad Q_3 = T_3(S_2 - S_1)
 \end{array}
 \Rightarrow \frac{Q}{Q_3} = \frac{T}{T_3} \quad (23)$$

La expresión (23) nos marca un posible camino para medir temperaturas termodinámicas ya que las cantidades de calor intercambiadas por el sistema son susceptibles de ser determinadas experimentalmente y la temperatura T_3 puede fijarse arbitrariamente, por ejemplo, como la temperatura del punto triple del agua $T_3 = 273,16$ K. Sin embargo es una forma muy poco práctica de medir temperaturas y en muchos casos inviable.

Supongamos ahora que el sistema que estamos estudiando es un gas ideal cuya ecuación de estado es la ecuación de Clapeyron

$$pV = nRT_{id} \quad (24)$$

siendo T_{id} la temperatura medida empleando la Escala Absoluta del Gas Ideal con un termómetro de gas. Al igual que antes admitimos que este gas realiza el ciclo de la Figura 7 con dos isothermas a las temperaturas T_{id} y $T_{id,3}$, respectivamente. Unos cálculos sencillos nos permiten evaluar el cociente $\frac{Q}{Q_3}$:

² En honor del físico e ingeniero francés Nicolas L. Sadi Carnot (1796-1832) cuyos trabajos sirvieron de base para el conocimiento teórico y mejora de las máquinas térmicas.

$$\begin{array}{l}
 b \xrightarrow{T_{id}=cte} c \quad Q = nRT_{id} \ln \frac{V_c}{V_b} \\
 a \xrightarrow{T_{id,3}=cte} d \quad Q_3 = nRT_{id,3} \ln \frac{V_d}{V_a}
 \end{array}
 \Rightarrow
 \frac{Q}{Q_3} = \frac{T_{id}}{T_{id,3}} \frac{\ln \frac{V_c}{V_b}}{\ln \frac{V_d}{V_a}} \quad (25)$$

Expresión que puede simplificarse si analizamos las transformaciones adiabáticas de este gas ideal mediante el Primer Principio:

$$dU = d'Q + d'W \xrightarrow[\text{Gas Ideal}]{\text{Adiabática Reversible}} nC_{V,m} dT_{id} = -pdV = -\frac{nRT_{id}}{V} dV$$

ecuación que particularizada para las dos transformaciones adiabáticas del ciclo de la Figura 7 permite establecer que:

$$\begin{array}{l}
 a \xrightarrow{\text{Adiab. Rev.}} b \quad nC_{V,m} \ln \left(\frac{T_{id}}{T_{id,3}} \right) = -nR \ln \frac{V_b}{V_a} \\
 d \xrightarrow{\text{Adiab. Rev.}} c \quad nC_{V,m} \ln \left(\frac{T_{id}}{T_{id,3}} \right) = -nR \ln \frac{V_c}{V_d}
 \end{array}
 \Rightarrow
 \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \Rightarrow \frac{V_d}{V_a} = \frac{V_c}{V_b}$$

con lo que en la ecuación (25) se simplifican los dos logaritmos neperianos y la comparación de esta ecuación con la (23) permite establecer que:

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{T_{id}}{T_{id,3}} = \frac{T}{T_3} \quad (26)$$

y si tomamos arbitrariamente como temperatura del punto triple del agua tanto en la Escala Absoluta del Gas Ideal como en la Escala Termodinámica el mismo valor de 273,16 K concluimos finalmente que ambas escalas coinciden numéricamente:

$$\mathbf{T_{id} = T} \quad (27)$$