

# Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

## Lección 5

- **Introducción**
- **Walter Nernst, Albert Einstein y Max Planck**
- **Inaccesibilidad del cero absoluto**

## 1. Introducción

- La Tercera Ley (o Tercer Principio) de la Termodinámica no tiene el carácter fundacional de los postulados de la Termodinámica y su existencia no afecta a la estructura de la misma. Por ello fueron apareciendo diferentes versiones de la misma: Nernst (1906), Planck (1910), Simon (1927), Falk (1959),...
- **Nernst (1906):** Los cambios en entropía  $\Delta S$  en procesos isotermos de sistemas monocomponentes se aproximan a cero cuando la temperatura a la que se verifica el proceso tiende a cero,  $\Delta S \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$ .
- **Planck (1910):** La entropía de cualquier sistema se anula en el estado en el que  $\partial U / \partial S|_{V,N} = 0$  (cero absoluto de temperatura).
- **Bases microscópicas del tercer principio:** En general sabemos que la ecuación de Boltzmann nos indica el valor de la entropía  $S = k_B \ln \Omega$ .

Podemos definir **estado fundamental** como aquel que tiene asociado el valor más pequeño de número de microestados compatibles. En muchos casos esto ocurre cuando  $\Omega = 1$  lo que implica que  $S = 0$ . Si el estado fundamental es tal que  $\Omega \neq 1$  su entropía no es cero pero típicamente su degeneración (número de microestados compatibles  $\Omega$ ) es finito o no crece con  $N$  por lo que la entropía por partícula es cero.

Además si la entropía es una función monótona creciente de la energía interna ésta debe ser mínima en el estado

de mínima energía. Así el estado fundamental se asocia normalmente al de mínima energía interna.

- Es interesante explicar la derivación histórica de esta ley pues sus implicaciones sólo fueron corroboradas por la naciente Física Cuántica lo que supuso un fuerte impulso para ella.

## 2. Walter Nernst, Albert Einstein y Max Planck



- **Walter Nernst (1864-1941)**: Físico-químico que estudió con Boltzmann. En 1889 fue profesor en Gottingen y a partir de 1905 profesor en Berlin.

Sus trabajos en el análisis de los resultados experimentales sobre las reacciones químicas le llevaron a formular

en 1906 su **Teorema del Calor** que es el origen del Tercer Principio de la Termodinámica. Este teorema impulsó el estudio experimental del comportamiento de los sólidos y líquidos a bajas temperaturas. Por todo ello ganó el Premio Nobel de Química en 1920.

- **Teorema del Calor (Nernst, 1905):**

Sabemos que

$$f(T, v) = u(s(T, v), v) - s(T, v)T \quad \frac{\partial u(s, v)}{\partial s} = T \quad \frac{\partial f(T, v)}{\partial T} = -s \quad (1)$$

Supongamos que observamos un sistema en dos estados de equilibrio con la misma temperatura y distintos volúmenes específicos  $v_1$  y  $v_2$ . Entonces

$$\Delta f - \Delta u = T \frac{\partial \Delta f}{\partial T} \quad (2)$$

donde  $\Delta f = f(T, v_2) - f(T, v_1)$ .

Los experimentos sobre el comportamiento de las reacciones químicas a bajas temperaturas mostraban que

$$\Delta f \simeq \Delta u \quad T \rightarrow 0 \quad (3)$$

Así que Nernst postuló su **Teorema del calor**:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta f}{\partial T} = 0 \quad (4)$$

- **Consecuencias del Teorema de Calor:**

1. Cuando  $T = 0$ :  $\Delta f = \Delta U$  y  $\Delta s = 0$ . Esto es,  $s(0, v_1) = s(0, v_2) = cte$  **independientemente de los valores de  $v$  que define un estado de equilibrio**

2. Cuando  $T = 0$ :  $\partial\Delta U/\partial T = 0$ . Para demostrarlo derivamos respecto a  $T$  la expresión:

$$\Delta f - \Delta u = T \frac{\partial\Delta f}{\partial T} \quad (5)$$

y obtenemos

$$\frac{\partial\Delta u}{\partial T} = -T \frac{\partial^2\Delta f}{\partial^2 T} \quad (6)$$

Suponiendo un comportamiento no singular de  $\Delta f$  cerca de  $T = 0$  y haciendo el límite obtenemos el resultado deseado.

3. Sabemos que  $c_v = \partial u(T, v)/\partial T$  por lo que el anterior resultado implica que

$$c_v(0, v_1) = c_v(0, v_2) \quad (7)$$

De hecho, Nernst en 1906 escribió: **For the specific heats of liquids or solids at the absolute zero, our hypothesis requires that every atom shall have a definite value for the atomic heat, independent of the form, crystallized or liquid ..., and of whether it is in chemical combination with other atoms.**

4.  $c_p = c_v$  cuando  $T = 0$ . Para ello sabemos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \lim_{T \rightarrow 0} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left. \frac{s(T, v + \Delta v) - s(T, v)}{\Delta v} \right|_{T=\text{cte.}} = 0, \quad (8)$$

siempre que los límites se puedan intercambiar. A partir de este resultado obtenemos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T = 0 \quad (9)$$

Si utilizamos las relaciones de Maxwell obtenemos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = 0. \quad (10)$$

Si sabemos que

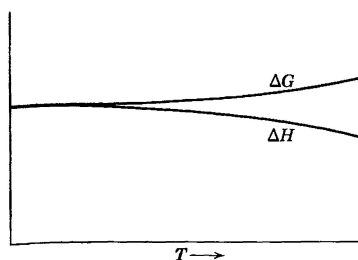
$$c_P - c_v = T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \quad (11)$$

obtenemos que  $c_P = c_v$  cuando  $T = 0$ .

5. También obtenemos de las anteriores expresiones que  $\alpha(T = 0) = 0$  si  $v \neq 0$  en el cero absoluto, es decir, si la densidad  $\rho = 1/v$  se mantiene finita (cosa que no sucede en los gases ideales, por ejemplo).
6. Sabemos que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  por lo que cuando  $T = 0$

$$\Delta G = \Delta H \quad , \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \quad (12)$$

lo que hace que a bajas temperaturas ambos potenciales termodinámicos sean prácticamente indistinguibles.



7. El tercer principio tiene consecuencias en las propiedades de las curvas de separación de fases en el diagrama

$P - T$ . De acuerdo con la ecuación de Clapeyron (que veremos en su momento) la pendiente de la curva de coexistencia viene dada por

$$\frac{dP}{dT} = \frac{T\Delta S}{\Delta V}, \quad (13)$$

de modo que debe anularse cuando la temperatura absoluta tiende a cero y  $\Delta V \neq 0$ .

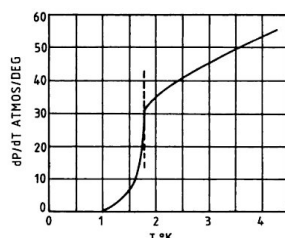
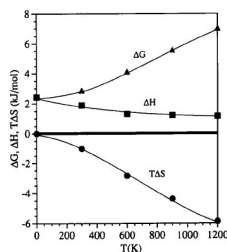


Figure 1: Determinación experimental de  $dP/dT$  a lo largo de la curva de fusión del Helio cerca del cero absoluto (Simon&Swenson, Nature **165**, 829 (1950))

El helio es líquido a presión atmosférica y  $T = 0$ , pero se solidifica a 25 atm.

En 1955 Berman y Simon comprobaron este mismo efecto en la curva de coexistencia entre el diamante y el grafito (Zeit. Elektrochem. **59**, 333 (1955)).



$T$ (K)	$\Delta H_T^0$ (kJ mol $^{-1}$ )	$\Delta S_T^0$ (kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$ )	$\Delta G_T^0$ (kJ mol $^{-1}$ )	$\Delta V_T^0$ (cm $^3$ mol $^{-1}$ )
0	2.43	0	2.43	-1.870
300	1.89	-3.35	2.89	-1.882
600	1.32	-4.73	4.14	-1.919
900	1.23	-4.85	5.60	-1.953
1200	1.17	-4.89	7.05	-1.991

- **Calores específicos:** Desde 1819 se conocía experimentalmente que los sólidos a temperatura ambiente tenían un calor específico constante igual a  $3R$  que era conocida como **Ley de Dulong y Petit**. Sin embargo desde 1840 se conocía el comportamiento anómalo del diamante que mostraba una variación sistemática de su calor específico con la temperatura.

A partir de su Teorema del Calor, Nernst realizó numerosas medidas de calores específicos de sólidos y líquidos y observó que éstos disminuían según lo hacía la temperatura. Todos estos resultados implicaban que la Ley de Dulong y Petit no se cumplía a bajas temperaturas pero dejaba abierta la validez del teorema del calor de Nernst. En 1909 Nernst descubrió un artículo de Albert Einstein en un volumen de *Annalen der Physik* de 1907 donde éste aplicaba la teoría cuántica de Planck a las vibraciones de los sólidos y demostraba que en su modelo el calor específico tendía a cero cuando la temperatura iba a cero.

- **Albert Einstein:** En 1910 Nernst viaja a Zurich a visitar a Einstein que era profesor ayudante. El hecho que un científico del prestigio de Nernst se desplazase desde Berlin a Zurich para hablar con Einstein le dió a este último un prestigio considerable. De esa visita Nernst entiende que la teoría cuántica es una novedad importante de la física y escribe a Ernest Solvay (magnate de la industria química) para que patrocine un encuentro de los principales físicos para que hablen de esta nueva teoría. Todo esto queda reflejado en una carta de Nernst





a Arthur Schuster después de su encuentro con Einstein:  
On my trip here I visited Prof. Einstein in Zrich. It was for me an extremely stimulating and interesting meeting. I believe that, as regards the development of physics, we can be very happy to have such an original young thinker, a Boltzmann redivivus; the same certainty and speed of thought; great boldness in theory, which however cannot harm, since the most intimate contact with experiment is preserved. Einsteins quantum hypothesis is probably among the most remarkable ... ever.

- **Max Planck:** Planck estudió con detalle el teorema del calor de Nernst e incluso lo incluyó en la tercera edición de su libro de termodinámica en 1910. Planck sugirió una forma más "fuerte" del teorema del calor de Nernst:

$$\lim_{T \rightarrow 0} s(T) = 0 \quad (14)$$

lo que implica (siguiendo argumentos similares a los an-



teriores) que  $c_v = 0$ ,  $c_P = 0$  cuando  $T = 0$  lo que coincide con el resultado de Einstein.

Además, gracias a este valor de referencia ahora es posible calcular valores absolutos de la entropía de las sustancias a partir de los datos experimentales del calor específico, utilizando la expresión:

$$s(T, v) = \int_0^T d\tilde{T} \frac{c_v(\tilde{T}, v)}{\tilde{T}} \quad (15)$$

- En 1911 se realizó la histórica primera conferencia de Solvay (llamada así en honor a su patrocinador) en Bruselas a la que acudieron los científicos más prestigiosos de aquel momento: Lorentz, Poincaré, Mme. Curie, Rutherford, Einstein, Planck, Langevin, ... En ella, Einstein habló sobre el comportamiento de los calores específicos y Nernst se refirió al modelo de Einstein y a la importancia de las hipótesis cuánticas para entender el comportamiento de

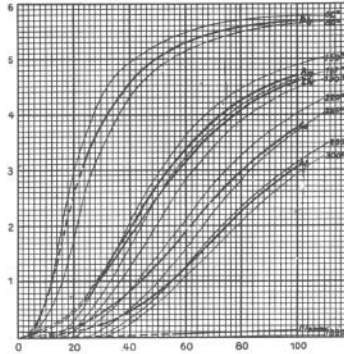


Figure 2: Figura que aparece en el artículo de Einstein de los trabajos expuestos en la Conferencia de Solvay. Calor específico vs. Temperatura para varias sustancias. Einstein escribe: ... Nernst, who rescued all the results pertaining to this question from their theoretical limbo...

los calores específicos a bajas temperaturas.

### 3. Inaccesibilidad del cero absoluto

- El tercer principio establece limitaciones a cómo puede alcanzarse el cero absoluto de temperatura.
- Prohíbe que se pueda alcanzar el punto  $(T = 0, S_0 = 0)$  mediante una serie **finita** de procesos termodinámicos que permiten enfriar a un sistema.

Una de las formas más conocidas de enfriar es la que realizan los refrigeradores en los que, realizando un trabajo logramos extraer energía interna de un sistema. En concreto lo que se hace es inyectar un gas a alta presión que llega a una zona (llamada condensador) en el que al expandirse rápidamente se enfría lo suficiente para licuarse. Entonces llega a un evaporador que está en contacto con

la zona que se quiere enfriar. El proceso de evaporación absorbe energía de esa zona. El circuito se cierra llevando otra vez el gas al compresor.

Idealmente estos procesos cíclicos se pueden representar como una secuencia de estados de equilibrio que pasan por un conjunto de isothermas (evaporación) e isentrópicas (expansión adiabática).

Observamos en la figura que tales procesos tendrían que incluir necesariamente al menos una isentrópica que cortase al eje  $T = 0$ , lo que no es posible si se cumple el Teorema del Calor de Nernst.

