



TEMA 15



TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

1. INTRODUCCIÓN

2. NECESIDAD DEL TERCER PRINCIPIO

- ENUNCIADOS DE NERNST Y PLANCK

3. CONSECUENCIAS DEDUCIDAS DEL TERCER PRINCIPIO

**- COEFICIENTES TÉRMICOS Y ENERGÉTICOS DE UN SISTEMA
EN EL CERO ABSOLUTO**

- EVALUACIÓN DE ENTROPÍAS ABSOLUTAS

- INACCESIBILIDAD DEL CERO ABSOLUTO

4. DEGENERACIÓN DEL GAS IDEAL



REFERENCIAS

- * *C. Fernández Pineda, S. Velasco Maíllo (Termodinámica) (2009):
Capítulo 14: (Tercer principio)*
- * *J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica) (1989):
Capítulo 22: (El tercer principio de la Termodinámica)*
- * *F. Tejerina (Termodinámica: Tomo 1) (1977):
Capítulo 12: (Tercer principio)*



1. INTRODUCCIÓN

- *Completar la estructura formal de la Termodinámica*
- *1906: Se añadió a los dos principios de la Termodinámica una tercera proposición fundamental conocida con el nombre de Postulado de Nernst que encierra una nueva ley universal ↔ Tercer Principio*

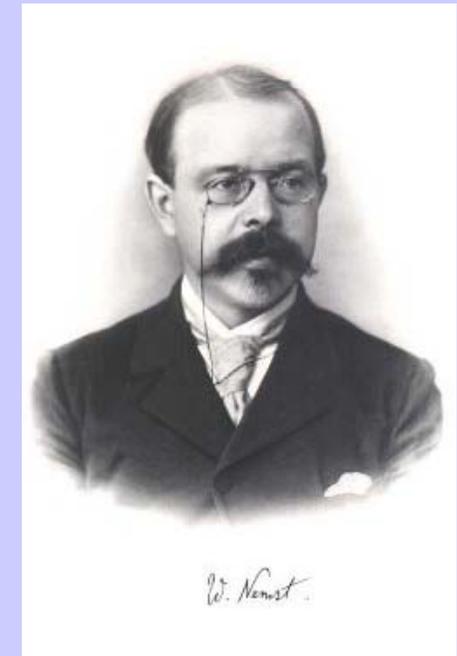
Mecánica Estadística Cuántica

Nuevo Postulado

Evidenciando su necesidad ↔ Desarrollo histórico

- *Nernst introduce el postulado como consecuencia del estudio de la afinidad de las reacciones químicas*

Concepto: Afinidad química



*Walther Hermann Nernst
(1864-1941)*



2. NECESIDAD DEL TERCER PRINCIPIO

- * **Principio del siglo XX:** Los científicos trataron de explicar la razón por la que unas sustancias reaccionaban fácilmente, mientras que otras lo hacían con dificultad o bien no llegaban a producir una reacción química entre ellas
- * **1922: Théophile E. de Donder (1872-1957) → Concepto “Afinidad Química”** $\leftrightarrow A$

Es una función del proceso cuyo signo coincide con la velocidad de la reacción

Equilibrio $\rightarrow A = 0$

Si $A > 0 \rightarrow$ Los reactivos tienden a reaccionar para producir los productos

Si $A < 0 \rightarrow$ La reacción no puede realizarse

¿Cómo se determina experimentalmente A ?



* ***Pierre Berthelot (1827-1907): Propuso identificar A con el calor de reacción cambiado de signo (Propuesta parcialmente correcta)***



***Pierre Eugène Berthelot
(1827-1907)***

* ***Jacobus H. Van 't Hoff (1852-1911): Propuso identificar A con la variación del **potencial termodinámico*****

→ ***Reacciones químicas: $T = \text{Cste}$ y (V o p constantes)***

$$(T, V) \leftrightarrow A_v = F_1 - F_2 = -\Delta F$$

$$(T, p) \leftrightarrow A_p = G_1 - G_2 = -\Delta G$$



***Jacobus Henricus Van 't Hoff
(1852-1911)***



Determinación de las afinidades

$$A_v = F_1 - F_2 = -\Delta F$$

$$A_p = G_1 - G_2 = -\Delta G$$

Tema 13: Potenciales termodinámicos

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v$$

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\Delta U}{T^2} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right) \right]_v$$

$$\frac{\Delta H}{T^2} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta H = Q_p$$

$$\frac{Q_v}{T^2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_v}{T} \right) \right]_v$$

$$\frac{Q_p}{T^2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_p}{T} \right) \right]_p$$

⇒ Integrando:

$$A_v = T \int \frac{Q_v}{T^2} dT + T \phi(V)$$

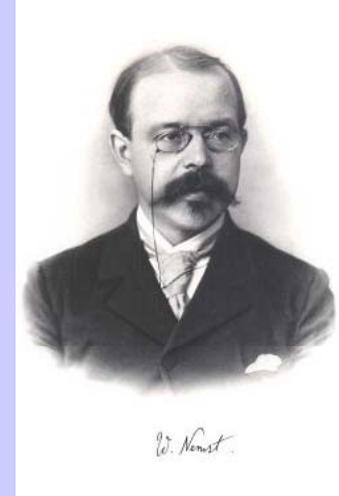
$$A_p = T \int \frac{Q_p}{T^2} dT + T \phi(p)$$

Funciones indeterminadas



⇒ **Walther H. Nernst (1864-1941):**

→ **Desarrolló una serie de experimentos**



**Walther Hermann Nernst
(1864-1941)**

$$\left(\frac{\partial A_{V o p}}{\partial T} \right)_{V o p} \rightarrow \text{finito}$$

$$T \left(\frac{\partial A_{V o p}}{\partial T} \right)_{V o p} \rightarrow 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V o p} = 0$$

La afinidad de las reacciones químicas a V o p constante es independiente de la temperatura en las proximidades del cero absoluto

Postulado de Nernst: 1^{er} enunciado del Tercer Principio

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow Q_V = -A_V + T \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V$$

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow Q_p = -A_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p$$

→ **Berthelot tenía razón ; pero tan solo en el cero absoluto!**

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{A_V + Q_V}{T} = 0 \quad \rightarrow \frac{0}{0}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{A_p + Q_p}{T} = 0 \quad \rightarrow \frac{0}{0}$$



→ **Calores de reacción:**

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = 0$$

*** Con estos resultados obtenidos a partir del postulado de Nernst podemos resolver la problemática generada por la aparición de las funciones indeterminadas**

$$Q_V = Q_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad \Leftarrow a = 0$$

$$Q_V = Q_0 + bT^2 + cT^3 + \dots$$

$$A_V = T \int \frac{Q_V}{T^2} dT + T \phi(V) \Rightarrow A_V = -Q_0 + bT^2 + \frac{1}{2}cT^3 + \dots + T\phi(V) \Rightarrow \phi(V) = 0$$

Forma análoga para la expresión A_p : $\Leftrightarrow \varphi(p) = 0$

⇒ Afinidad de una reacción:

$$A_V = T \int \frac{Q_V}{T^2} dT \quad A_p = T \int \frac{Q_p}{T^2} dT$$

La aplicación es mucho más extensa → En términos de la entropía ←



$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0K} \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V \right]$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0K} (S_2 - S_1)_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} \left[\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} (S_2 - S_1)_p = 0$$

Cualquier transformación isócora o isóbara experimentada por cualquier sistema en las proximidades del cero absoluto se verifica sin variación de entropía (isoentrópica)

→ ***Generalización a cualquier tipo de proceso (Nernst):***

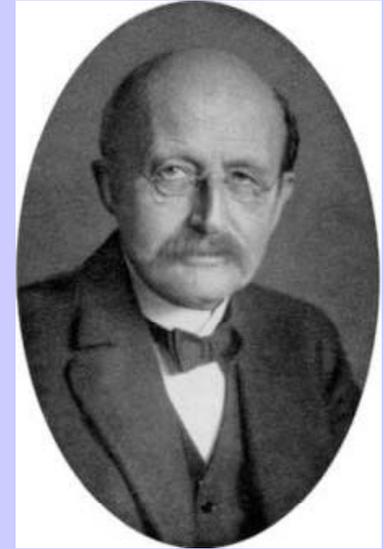
$$\lim_{T \rightarrow 0K} (S_2 - S_1) = 0$$

Formulación del Tercer Principio: Nernst (1906)

¿ Valores absolutos de la entropía ?



** Max Planck (1858-1944):*
→ Ampliación del enunciado del Tercer Principio



*Max Karl Ernst
Ludwig Planck
(1858-1947)*

*No solo las transformaciones en el cero absoluto son isoentrópicas, sino que una sustancia **pura, cristalina y perfectamente ordenada** posee una entropía nula en el 0 K*

$$S_{T=0K} = 0$$

Enunciado de Planck del Tercer Principio



** Cierta autor propone que el volumen específico de un sólido puro a bajas temperaturas cumple hasta su límite inferior la expresión:*

$$v = aT - \frac{k p}{T}$$

donde a y k son constantes.

¿Es compatible esa expresión con el tercer principio enunciado por Planck?



** Demuestre utilizando el tercer principio de la Termodinámica que la ley de Curie para sustancias paramagnéticas*

$$M = C \frac{H}{T}$$

deja de ser válida cuando la temperatura tiende a cero.



3. CONSECUENCIAS DEDUCIDAS DEL TERCER PRINCIPIO

a)- Coeficientes térmicos y energéticos en el cero absoluto

→ **Tema 13: Potenciales termodinámicos** ↔ **Relaciones de Maxwell**

- **Sistema (p, V, T): Coeficiente de dilatación isobárica**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\Rightarrow \alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Coeficiente piezotérmico

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

⇒ **Postulado de Nernst:**

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \alpha = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \beta = 0$$

→ **Los coeficientes de dilatación térmica α y piezotérmico β se anulan en el 0 K**



Compresibilidad isotérmica:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{\kappa_T} \right)}{\partial T} \right)_V = 0$$

κ_T en el cero absoluto es un valor constante distinto de cero



- Capacidades caloríficas C_p y C_v en el cero absoluto

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{F - U}{T}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{G - H}{T}$$

$$F - U = -TS$$

$$G - H = -TS$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{F - U}{T} = \lim_{T \rightarrow 0K} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \lim_{T \rightarrow 0K} C_V$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0K} C_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{G - H}{T} = \lim_{T \rightarrow 0K} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right] = \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \lim_{T \rightarrow 0K} C_p$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0K} C_p = 0$$

→ **Las capacidades caloríficas a volumen y presión constantes se anulan en el 0 K**



b)- Evaluación de entropías absolutas

→ *El Tercer Principio establece un origen de entropías → Se puede evaluar las entropías absolutas de un sistema*

2º Principio:

$$S = S_0 + \int_{0K}^T \frac{CdT}{T}$$

Entropía de la sustancia a 0 K (pura, cristalina y perfectamente ordenada)

$$\Rightarrow S = \int_{0K}^T \frac{CdT}{T}$$

- Si se conoce $C=C(T)$ se puede obtener la entropía absoluta



→ **Ley de Dulong y Petit:**

$$C_{V,m} = 25.1 \text{ J/mol.K} = 6 \text{ cal/mol.K}$$

→ **Ley de Debye (Procedimiento mecánico-cuántico):**

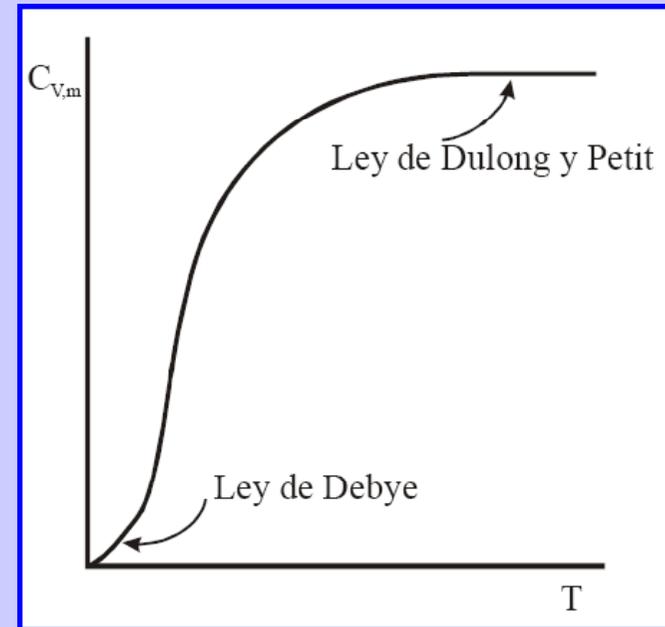
$$C_{V,m} = 3 R F(T/\theta_D)$$

$F(T/\theta_D)$: Función de Debye

$$\lim_{T \rightarrow \infty} F\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = 1 \rightarrow C_{V,m} = 3R = 25.1 \text{ J/K.mol}$$

$$T \rightarrow 0 \quad C_{V,m} = 1943.66 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \text{ J/mol.K}$$

Ley cubo de Debye





** A muy bajas temperaturas y a la presión $P_0=1$ bar, el oro cumple dos propiedades:*

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p$$

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

es decir, su energía interna depende del volumen y el calor molar se ajusta a la teoría de Debye con una temperatura característica $\theta = 165\text{K}$.

Hallar la entropía molar absoluta del oro a $T = 10$ °C y $P_0=1$ bar.



c)- Inaccessibilidad del cero absoluto

→ Para disminuir la temperatura de un sistema ↔ Contacto con otro a menor T

→ Para disminuir aún más la temperatura del sistema ↔ Expansión adiabática

* Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926):

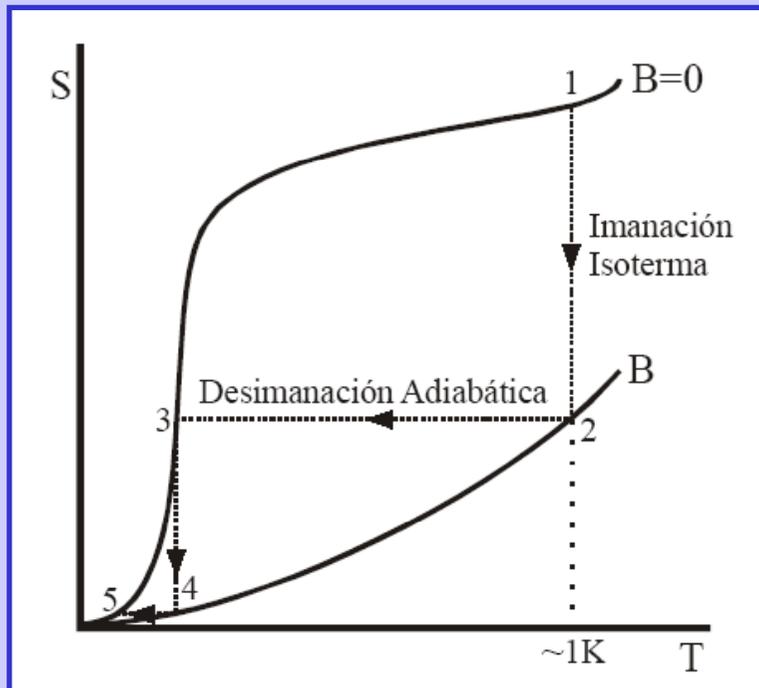
Evaporación rápida adiabática (^4He)

mediante una bomba de vacío → $T = 0.7 \text{ K}$

↔ ^3He → $T = 0.3 \text{ K}$



* 1926 Giauque y Debye: Emplearon sales paramagnéticas
(Proceso de desimanación adiabática)



- Efecto magnetocalórico: Disminución fuerte de la temperatura por desimanación adiabática al anular el campo magnético

(3) ⇒ $T = 0.01 \text{ K}$

- Aplicación de B menos intensos
⇒ T próxima a 0 K

T más baja: $1 \cdot 10^{-10} \text{ K}$ (Low Temperature Lab,
Helsinki University of Technology: 2000)



→ *Existen métodos para disminuir la temperatura hasta estados muy próximos al 0 K*

→ *El Tercer Principio impone la limitación de que el cero absoluto es inalcanzable:*

Enfriamiento adiabático: Sustancia A a T_1 → B T_2

$$S_A(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{C_A}{T} dT$$

$$S_B(T_2) = \int_0^{T_2} \frac{C_B}{T} dT$$

2º Principio →

$$S_A(T_1) \leq S_B(T_2)$$

$$\int_0^{T_1} \frac{C_A}{T} dT \leq \int_0^{T_2} \frac{C_B}{T} dT$$

→ *≅ Varios procesos de enfriamiento adiabático → 0 K :*

$$\Rightarrow T_2 = 0$$

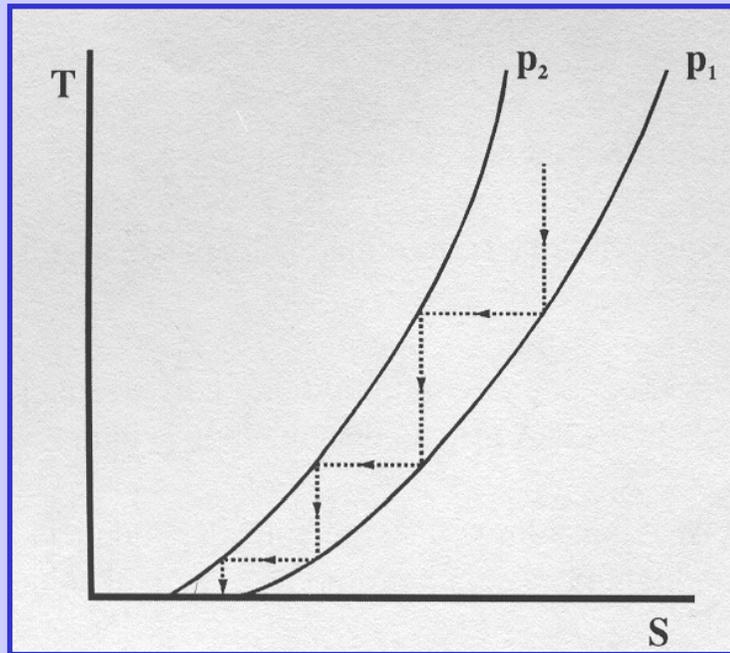
$$\int_0^{T_1} \frac{C_A}{T} dT \leq 0$$

← *Expresión que no puede ser cierta*

⇒ Inaccesibilidad del cero absoluto



- Disminución de la temperatura:
→ **Compresión isoterma y expansión adiabática** ←

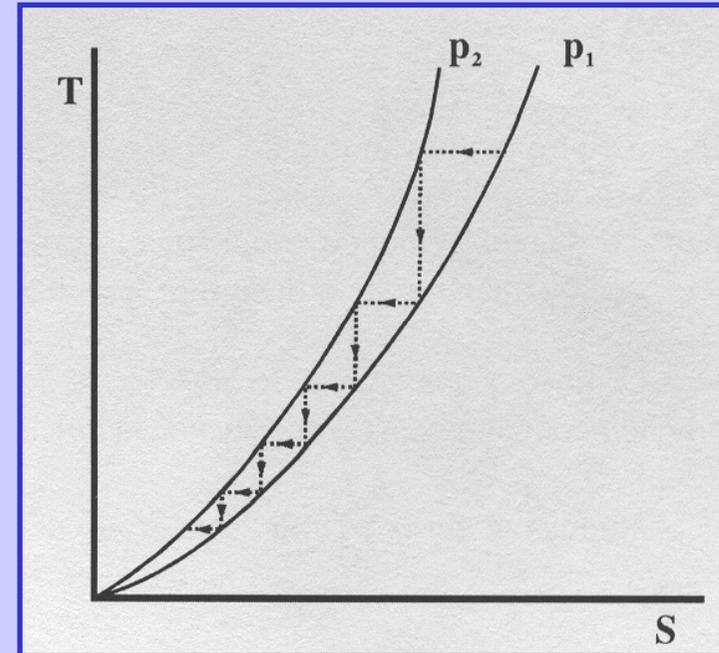


No cumplen el 3^{er} Principio

**Número *finito*
de pasos**



Alcanza el cero absoluto



Cumplen el 3^{er} Principio

**Número *infinito*
de pasos**



Cero absoluto inalcanzable

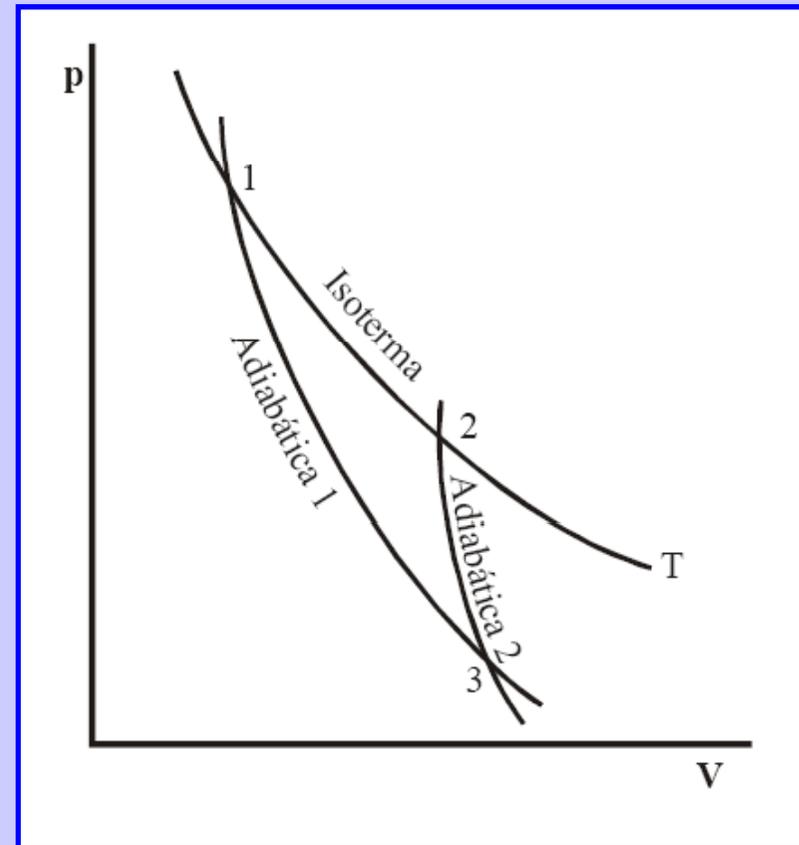
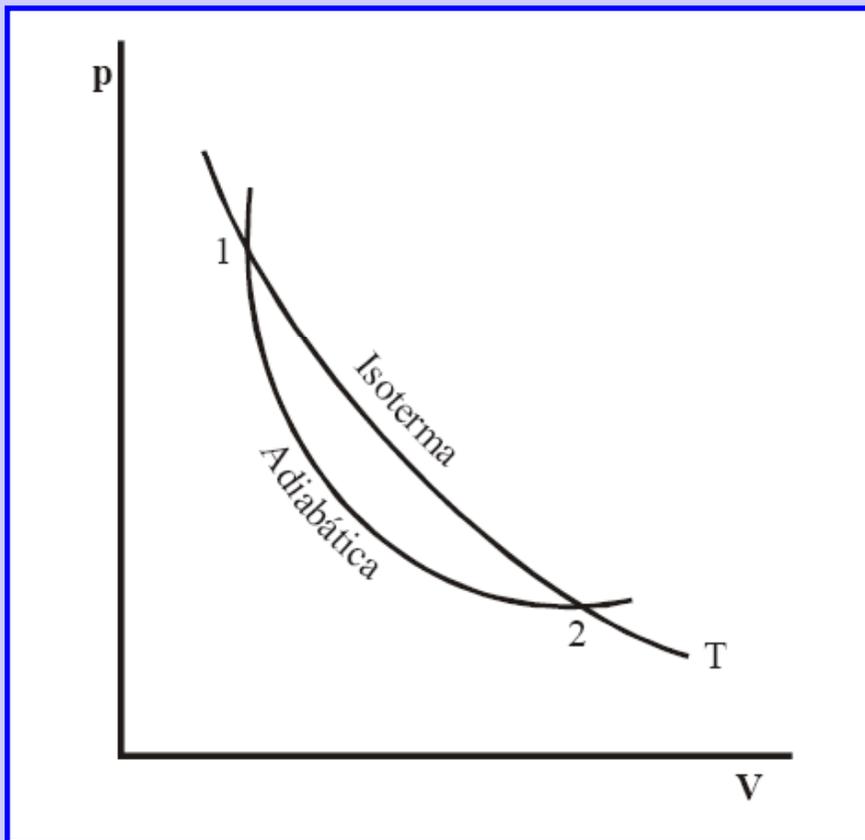


Aplicaciones del 2º Principio:

Teoremas de Poincaré

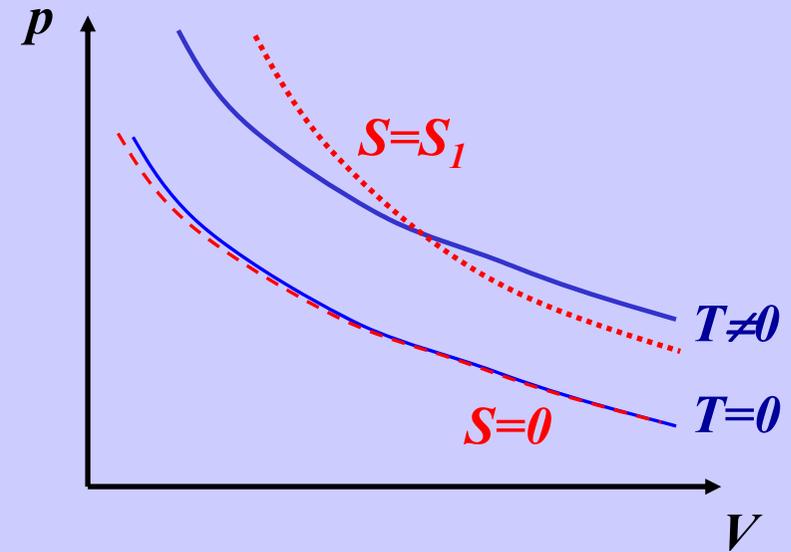
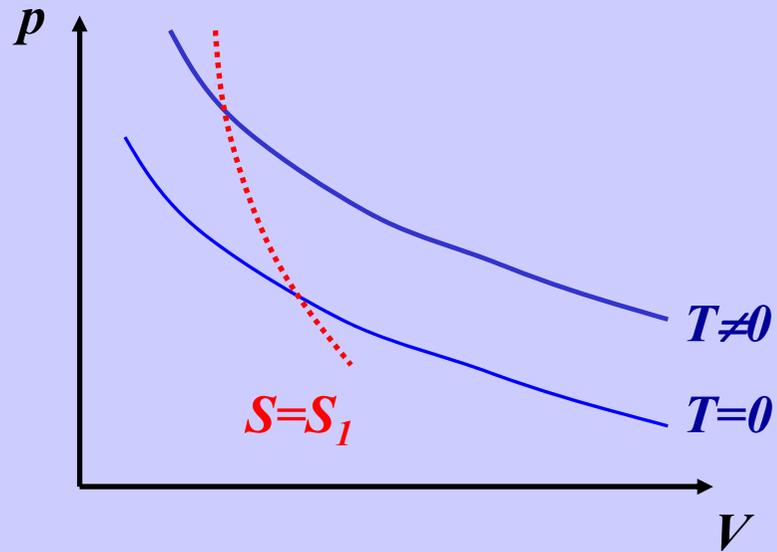
Una isoterma y una adiabática cuasiestáticas no pueden tener dos o más estados comunes

Dos adiabáticas cuasiestáticas no pueden tener un estado común





Isotermas y adiabáticas próximas al cero absoluto





** Demuéstrese la inaccesibilidad del cero absoluto aplicando el **teorema de Nernst** a la expansión adiabática reversible de un sistema en las proximidades del **cero absoluto**.*



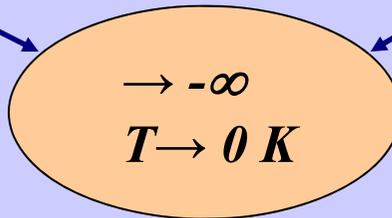
4. DEGENERACIÓN DEL GAS IDEAL

- Tercer Principio: Informa sobre el comportamiento de S de cualquier sistema en las proximidades del 0 K

¿ **GAS IDEAL** ? ; No cumple dicho principio !

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0$$

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0$$



1)- Modelo de gas ideal no es válido a bajas temperaturas donde todos los sistemas son sólidos salvo el helio

2)- Ecuación de Clapyeron válida en el rango de altas temperaturas y bajas densidades (*límite clásico*)

Discrepancia del modelo clásico de gas ideal con el comportamiento a bajas temperaturas ↔ “*Degeneración del gas ideal*”