

# Tercer principio de la termodinámica.

21 de junio de 2018

El primer principio de la termodinámica es un principio de conservación de la energía, que establece la existencia de una función de estado, llamada energía interna, y la equivalencia de calor y trabajo mecánico.

El segundo principio impone, en base a las observaciones experimentales, como siempre ocurre en termodinámica, una restricción importante sobre hasta donde se puede transformar calor en trabajo. Mientras que el primer principio no establece restricción alguna para convertir calor en trabajo y viceversa, siempre y cuando la energía se conserve, la experiencia indica que, aunque se puede convertir completamente trabajo en calor, lo opuesto no es cierto. Es decir, al tratar de utilizar calor para producir trabajo, siempre habrá una parte del calor que se desperdiciará.

Otra forma de enunciar lo mismo es diciendo que no puede haber flujo de calor desde un foco a menor temperatura hacia otro a mayor temperatura sin la aplicación de trabajo mecánico, el cual es el enunciado de Clausius del segundo principio. Y, finalmente, el segundo principio puede expresarse en función de la entropía  $S$ , estableciéndose que en un sistema aislado la entropía solo puede aumentar o permanecer constante, esto último solo en el caso ideal en donde solo existan procesos reversibles en el sistema. A la física le llevó, históricamente, mucho tiempo distinguir entre calor y temperatura, pero fue aún más trabajoso establecer que el cociente entre ambos tiene un significado físico. En el caso de procesos reversibles,  $\delta Q_{rev}/T = dS$  y así definimos la entropía. En este sentido, la entropía es una cantidad que nos expresa de una manera muy simple, mediante una desigualdad,  $dS \geq 0$  para un sistema aislado, el segundo principio de la termodinámica. Además, podemos tomarla como una medida de la cantidad de trabajo útil que se pierde por el flujo de calor de un cuerpo hacia otro.

Con estos dos principios, sumados al principio cero, la termodinámica tiene una base muy firme basada en principios observacionales, lo cual le da un rango

total de validez y aplicabilidad a sus principios. Lo que no tiene la termodinámica es poder predictivo para establecer valores absolutos de magnitudes físicas (sino sólo variaciones de las mismas en un determinado proceso). Para tener este tipo de poder predictivo hacen falta hipótesis microscópicas, como por ejemplo hace la teoría cinética de los gases. Fue Boltzmann quien, mediante una hipótesis microscópica genial, estableció una relación entre la entropía y la cantidad de estados microscópicos de un dado estado macroscópico que describe un determinado sistema (descrito este por un número pequeño de variables macroscópicas como P,V,T, etc). Boltzmann estableció que  $S = k_B \ln(\Omega)$ , donde  $\Omega$  es la cantidad de microestados (cuánticos eventualmente) que corresponden a un dado macroestado. Esto fue una hipótesis trascendental que muestra como siempre el estado de mayor homogeneidad (o sea de desorden) es el de máxima entropía y el más probable. Así, la mecánica estadística explica que un sistema evoluciona de un estado de baja entropía a uno de mayor entropía porque, aunque todos los microestados son igualmente probables, el sistema pasa la abrumadora mayoría del tiempo, en la práctica todo el tiempo, en los macroestados de mayor entropía, o sea, en los de mayor homogeneidad (desorden). Esto se da porque los macroestados de mayor entropía tienen una cantidad tremendamente grande de microestados que les corresponden, y es justamente esta cantidad  $\Omega$  la que entra en la fórmula de la entropía de Boltzmann.

Por otro lado, el ciclo de Carnot nos permite establecer, mediante la fórmula de su rendimiento, una definición para la temperatura termodinámica  $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ , que en principio es conceptualmente diferente (aunque terminan coincidiendo) de aquella definida mediante alguna variable de un sistema, que denominamos temperatura empírica (recordemos que la temperatura termodinámica también puede definirse a partir de la entropía como  $T = \frac{\partial U}{\partial S}|_V$ ), ya que sabemos que  $dU = TdS - pdV$ . Claramente la temperatura termodinámica no puede ser negativa, pues el rendimiento sería mayor al 100 %, por lo que se impone naturalmente un límite a la misma (que se mide en grados K), la temperatura nula. Pero podemos preguntarnos, qué pasa si la temperatura  $T_2$  del foco frío fuera cero? Tendríamos un rendimiento perfecto, violando el teorema de Carnot? Se podrá alcanzar esta temperatura entonces? Además podemos preguntarnos qué pasará con la entropía y con el resto de las variables termodinámicas de un sistema a medida que la temperatura tienda a cero.

Como siempre en termodinámica, las respuestas a estas preguntas fueron encontradas mediante la observación experimental. En particular, fue el trabajo del químico Alemán Walther Nernst el que, en la publicación de 1906 titulada “Teorema del calor”, estableció lo que hoy se conoce como el tercer principio de la

termodinámica. De todos modos, hay que aclarar dos cosas: en primer lugar, se acepta hoy en día que el tercer principio no tiene la misma importancia conceptual que los otros dos principios de la termodinámica. También, que tiene varias formas de enunciarlo y no son equivalentes entre ellas, sino que son formas más o menos restrictivas que apuntan en una dirección.

Para entender el trabajo de Nernst, debemos primero definir lo que se conoce como un potencial termodinámico, denominado energía libre de Gibbs  $G$ .

La energía libre de Gibbs se define como:

$$G(p, T) = U + pV - TS = H - TS \quad (1)$$

donde  $U$  es la energía interna,  $T$  la temperatura,  $S$  la entropía y  $H$  la entalpía. Una cantidad analoga a la energía de Gibbs es la energía libre de Helmholtz, la cual se define como:

$$F(p, T) = U - TS \quad (2)$$

En estas dos energías libres pueden verse una competencia entre la energía (o la entalpía) que tiende a ordenar el sistema al buscar un estado de mínima energía (por lo tanto de baja entropía), mientras que, a medida que aumenta la temperatura  $T$ , el término  $TS$  tiende a hacer ganar a la entropía y desordenar al sistema. Se puede ampliar mucho sobre las energías libres de Gibbs y de Helmholtz pero eso se hará más adelante en la carrera. Lo más importante es que las energías libres de Gibbs y Helmholtz son útiles porque en una transición de fase entre dos fases de un sistema, la energía libre de Gibbs (si la transición es a presión constante) o la de Helmholtz ( si es a volumen constante) de las dos fases se iguala. Esto se debe a lo siguiente: el cambio de energía libre de Gibbs al pasar por una transición de fase es  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$ , y como la transición de fase ocurre a temperatura constante, el término  $S\Delta T$  se anula. Además, como en una transición a presión constante sabemos que es  $\Delta H = Q$ , y como además el  $\Delta H$  es el mismo si la transición ocurre reversible o irreversiblemente, podemos poner  $\Delta H = Q_{rev} = T\Delta S$  y entonces  $\Delta G = 0$ . O sea la energía libre de Gibbs de un lado y del otro de la transición de fase es la misma, si se da a presión constante. Análogamente, se puede ver fácilmente que si la transición es a volumen constante (algo menos usual) es la energía libre de Helmholtz  $F$  la que se iguala en ambas fases. Así, se puede predecir teóricamente una transición de fase calculando por separado la energía libre de dos fases en función de algún parámetro, como puede ser la temperatura o la presión, y calculando para qué valor de este parámetro las energías libres se igualan.

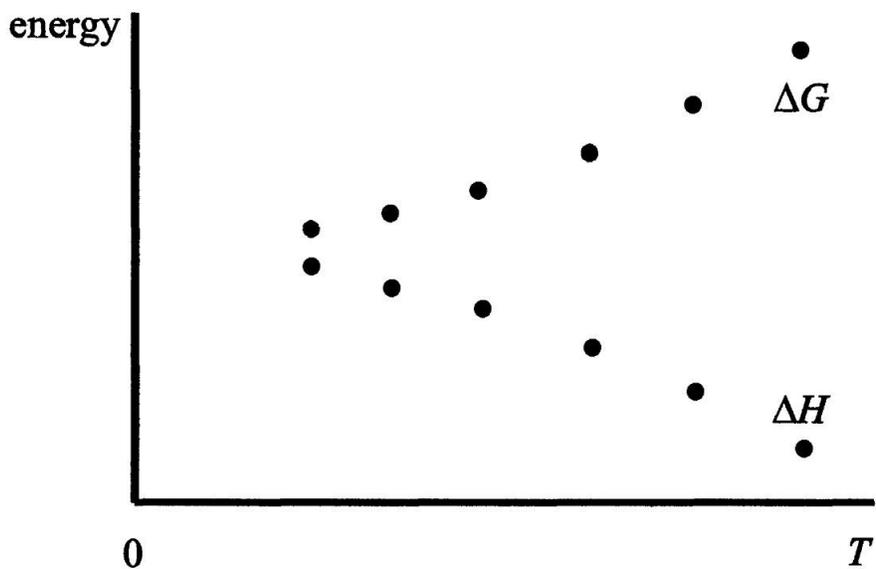


Figura 1: Mediciones de Nernst.

Nernst midió el cambio en la energía libre de Gibbs y el cambio en Entalpía para reacciones químicas que comenzaban y terminaban a la misma temperatura. Hizo esto para varias temperaturas diferentes. A medida que bajaba la temperatura, encontró que los cambios en  $G$  y los cambios en  $H$  se acercaban, como puede verse en la Fig. 1.

Nernst concluyó que a  $T = 0$  los cambios en  $G$  y  $H$  eran iguales. Y aplicando argumentos termodinámicos elementales le fue posible inferir el comportamiento de la entropía a bajas temperaturas.

Los cambios de  $H$  y  $G$  están dados por

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p$$

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p$$

Por lo tanto  $\Delta G$  y  $\Delta H$  están relacionadas por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T. \quad (3)$$

y si la temperatura es constante,  $\Delta T = 0$ , entonces

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Esta es una ecuación muy utilizada por los químicos. Entonces, las observaciones de Nernst pueden ser resumidas en:

$$\Delta H - \Delta G \rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0$$

Lo cual implica que

$$T\Delta S \rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0$$

## 1. Entropía

Este resultado anterior no es sorprendente ya que el factor  $T$  asegurará que el producto  $T\Delta S$  tienda a cero. Pero Nernst estudió *cuán rápido*  $\Delta G - \Delta H$  tendía a cero. Y lo que midió fue que siempre tendía a cero más rápido que una curva lineal. En otras palabras, concluyó que  $\frac{\Delta H - \Delta G}{T} \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$ . Entonces, aún cuando  $1/T$  se hace cada vez mayor cuando la temperatura desciende, el cociente  $\frac{\Delta H - \Delta G}{T}$  tiende a cero. Pero se sabe que  $\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$ . De esta forma, Nernst llegó a la conclusión de que

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0$$

Esto es, el cambio de entropía tiende a cero cuando  $T = 0$ . La entropía permanece, por lo tanto, constante en cualquier proceso a la temperatura de cero absoluto. **Concluimos que la entropía de un sistema aislado a temperatura cero es una constante, independientemente de todos los otros parámetros externos.**

Esta fue la conclusión de Nernst, algunas veces llamada teorema del calor de Nernst, y es una de las formas de lo que hoy conocemos como tercer principio de la termodinámica.

Ahora, ¿cual es esa constante? Para determinarla no podemos utilizar argumentos puramente termodinámicos. Como sucede con las leyes observacionales como las de la termodinámica, en general a través de ésta solo se pueden obtener comportamientos de las variaciones de cantidades como la entropía. Para determinar el valor de la entropía a temperatura nula hay que recurrir a la hipótesis microscópica de Boltzmann  $S = k_B \ln(\Omega)$ . Los sistemas están constituidos por partículas elementales que en general tienen un comportamiento cuántico a bajas temperaturas, y la mecánica cuántica nos dice que a temperatura cero, en general, los sistemas se encontrarán en un estado de mínima energía único denominado estado fundamental. Lo importante es que este estado cuántico, o sea microscópico, un microestado, es único para la inmensa mayoría de los sistemas (especialmente los sólidos cristalinos), por lo que  $\Omega = 1$  y entonces

$$\boxed{S=0} \text{ a } \boxed{T=0}.$$

La constante de Nernst es entonces cero para la gran mayoría de los sistemas, pero puede haber algunos sistemas que presenten “degeneración” a temperatura nula, (o sea varios estados microscópicos que sean el estado fundamental a  $T = 0$ ), y entonces su entropía no sea nula a  $T = 0$ , pero se sigue cumpliendo que su entropía tiende a una constante a medida que  $T$  tiende a cero. Ahora tenemos una expresión alternativa para el tercer principio de la termodinámica, denominada formulación de Planck, que es más restrictiva que la formulación de Nernst:

**Cuando la temperatura tiende a cero la entropía tiende a cero.**

Remarcamos que este principio se aplica a sistemas o cuerpos que estén en equilibrio térmico.

Históricamente, el tercer principio fue enunciado al principio del siglo pasado y por lo tanto no se hacía referencia a ningún aspecto relacionado con la mecánica cuántica. Sin embargo, algunas cuestiones cruciales del tercer principio se hacen evidentes cuando se toman en cuenta los aspectos moleculares de los sistemas físicos, lo cual implica inevitablemente que se tengan en cuenta las leyes de la mecánica cuántica en el contexto de la mecánica estadística. Cuando Nernst expuso su trabajo en un congreso, fue A. Einstein quien lo escuchó y comenzó a cuestionar sus ideas, en especial el “principio de inalcanzabilidad” que discutiremos a continuación, y lo hizo en base a argumentos de la incipiente mecánica cuántica. Esto hizo que la mirada de Nernst mutara desde visiones más relacionadas con la química a formas de pensar propias de la física, en especial la física atómica [1]. Quien esté interesado/a en leer estas cuestiones, puede referirse a un muy buen trabajo: A. J. Kox, “Confusion and clarification: Albert Einstein and Walther Nerst’s Heat Theorem”, [1]. (poniendo el título en un buscador suele aparecer un enlace al pdf del artículo).

## 2. Imposibilidad de llegar al cero absoluto

El tercer principio tiene importantes consecuencias sobre la posibilidad de enfriar un cuerpo hasta llegar al cero absoluto. Con cero absoluto nos referimos a cero grados Kelvin, la escala de temperaturas absolutas definida a partir del rendimiento del ciclo de Carnot.

Consideremos una secuencia de procesos adiabáticos e isotérmicos en dos sistemas, uno que obedece el Tercer principio y otro que no lo hace.

Tomando una secuencia de adiabáticas e isothermas entre dos valores de parámetros externos vemos que la existencia del tercer principio implica que no se puede

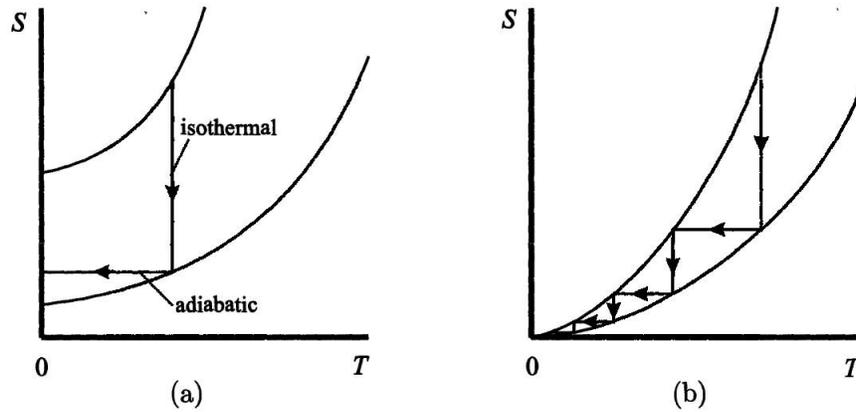


Figura 2: Aproximación al cero absoluto. Un sistema como el a) que no obedece el tercer principio puede llegar a  $T = 0$  en dos pasos. En cambio un sistema como el b) que obedece el tercer principio no puede llegar a  $T = 0$  en un número finito de pasos.

alcanzar  $T = 0$  en un número finito de pasos. Este es, de hecho, un enunciado alternativo del tercer principio. A pesar de que no se puede alcanzar el cero absoluto, se puede acercarse tanto como uno quiera, y, como remarcamos más abajo, temperaturas de  $10^{-10}$  K se han alcanzado en laboratorios. La cuestión de si la temperatura nula puede alcanzarse o no, puede llegar a ser una pregunta que tenga poco sentido, y que haga surgir cuestiones como el aislamiento térmico total o la medición infinitamente precisa de la temperaturas. Este es el “principio de inalcanzabilidad” de Nernst, que en definitiva indica la imposibilidad de llegar al cero absoluto aún con procesos ideales, en un tiempo finito. Pero remarcamos que esta principio ha tenido cuestionamientos, cuya discusión va más allá de los alcances de nuestro curso [2], y no es necesariamente equivalente a la formulación de Nernst o de Planck del tercer principio. Más físicamente relevante es la consecuencia del tercer principio que discutiremos a continuación.

### 3. Calor específico a bajas temperaturas. Otras consecuencias del Tercer Principio

El tercer principio tiene importantes consecuencias sobre la capacidad calorífica (y por ende sobre el calor específico, su cantidad intensiva asociada) a bajas temperaturas. Ya que

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (5)$$

y el tercer principio nos dice que  $\frac{\partial S}{\partial T} \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$ , entonces

$$C \rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0$$

lo cual naturalmente implica que los calores específicos, tanto  $c_v$  como  $c_p$ , tienden a cero cuando  $T$  tiende a cero.

*Los modelos clásicos (no cuánticos) en general dan una capacidad calorífica o calor específico constante. Por ejemplo para un gas ideal monoatómico  $c_v = \frac{3}{2}R$ , independientemente de la temperatura. El tercer principio nos dice que esto no puede suceder a bajas temperaturas. Para un modelo cuántico se puede ver que  $c_v$  de hecho tiende a cero cuando  $T \rightarrow 0$ .*

Lo mismo que ocurre para el calor específico ocurre para las “funciones respuesta” o “susceptibilidades” de un sistema, como pueden ser el coeficiente de dilatación, la susceptibilidad magnética (o sea, la constante que relaciona cuanto se magnetiza un material cuando se le coloca un campo magnético) y otras cantidades análogas, que son todas susceptibilidades generalizadas, o sea, cantidades que miden cuanto responde un sistema a una perturbación externa (campo eléctrico, presión, temperatura). En otras palabras, el tercer principio nos dice que un sistema se “congela” cuando la temperatura tiende a cero y no responde a una perturbación externa.

Un tema muy interesante es el tema del enfriamiento de los materiales. Aunque no se puede alcanzar el cero absoluto, se ha avanzado en lograr sistemas de enfriamiento que permitan llegar a temperaturas muy bajas. Muchos efectos muy interesantes de los materiales se observan a bajas temperaturas, como la superconductividad (conducción de la electricidad sin resistencia alguna) o la superfluidez. Actualmente el record de baja temperatura es de 100 picoKelvins, o 0.0000000001 K. Aunque con Helio líquido se puede llegar a temperaturas de unos pocos Kelvin, los métodos para lograr menores temperaturas son muy sofisticados y utilizan los principios de la mecánica cuántica, como son la refrigeración magnética o

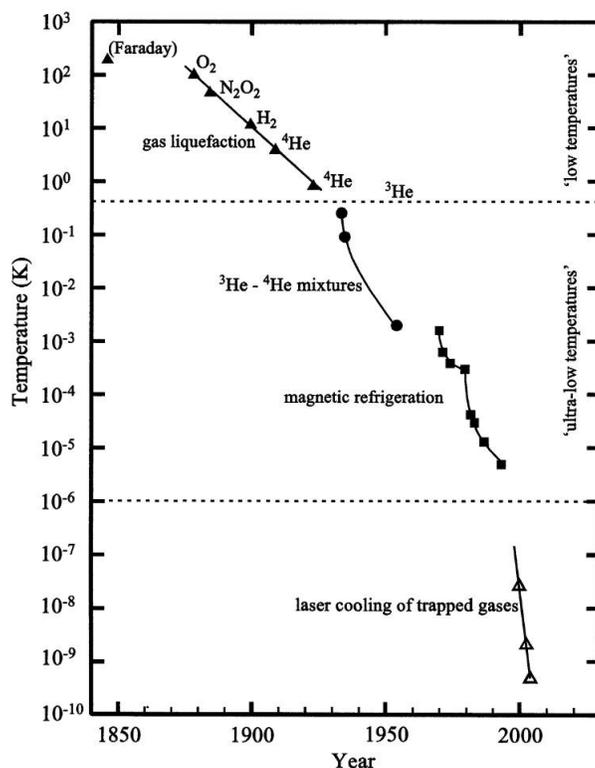


Figura 3: Aproximación al cero absoluto.

el “laser cooling”, enfriamiento por laser. En la figura 3 puede observarse como fue bajando la temperatura mínima alcanzada a medida que se perfeccionaban las técnicas.

## Referencias

- [1] A. J. Kox, Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics Volume 37, Issue 1, March 2006, Pages 101-114.
- [2] Lluís Masanes and Jonhathan Oppenheim, Nature Communications volume 8, Article number: 14538 (2017).