

Termodinámica - Clase 12

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

El teorema de Nernst

Consecuencias de la tercera ley

Resumen

- La tercera ley de la termodinámica
- Teorema de Nernst
- Enunciados de Planck y Simon
- Consecuencias

Conceptos en esta clase

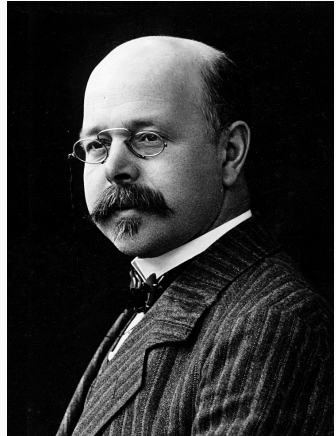
El teorema de Nernst

Consecuencias de la tercera ley

Resumen

El teorema de Nernst

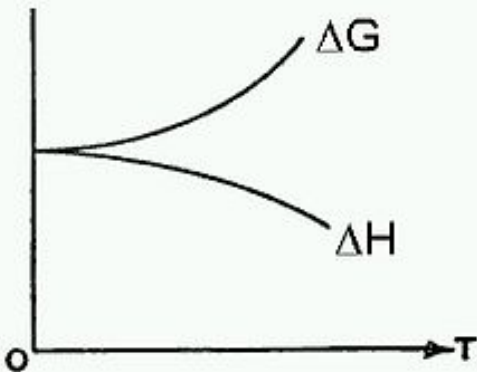
En el límite del cero absoluto, no hay **cambios** de entropía en cualquier proceso entre estados de equilibrio.



Walther Nernst, 1864-1941, físico y químico alemán

El teorema de Nernst

Nernst formuló su teorema basado en resultados de experimentos químicos.



El teorema de Nernst

- Nernst notó que en muchos experimentos químicos ΔH aumenta con mayor temperatura mientras ΔG disminuye (o viceversa).
- En el límite $T \rightarrow 0$ se acercan al mismo valor con pendiente cero.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S$$

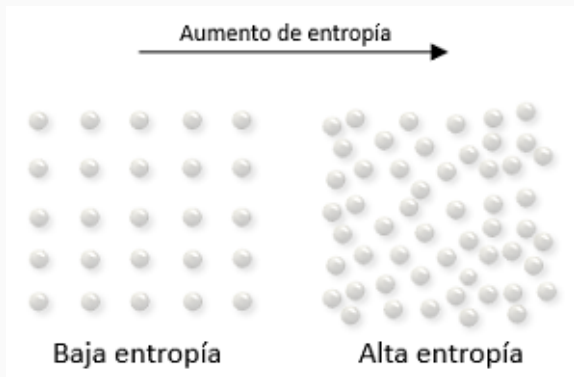
- Es obvio que $\Delta H = \Delta G$ en $T = 0$, pero tocan asintóticamente (tienen pendiente cero) solamente si $\Delta S \rightarrow 0$.

Enunciado de Planck de la tercera ley

La entropía de toda sustancia sólida o líquida (en equilibrio) en $T = 0$ es igual y suponemos que es cero.

En el punto de vista estadístico, $S = k_B \ln(\Omega) = 0$ en $T = 0$ significa $\Omega = 1$, i.e. un sólo microestado.

Enunciado de Planck de la tercera ley



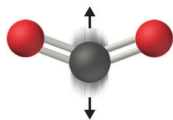
Enunciado de Simon de la tercera ley

La contribución a la entropía de cada **aspecto** del sistema (en equilibrio) desaparece en $T = 0$.

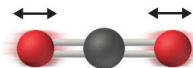
La definición de “aspecto” depende del sistema:

- Configuración de los átomos
- Orientación de los espines atómicos
- Orientación de los dipolos magnéticos
- Propiedades nucleares
- Vibraciones, rotaciones de las moléculas...

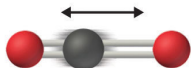
Aspectos de una molécula



bending

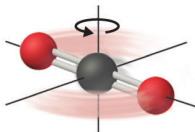


symmetric stretching

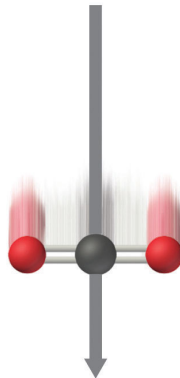
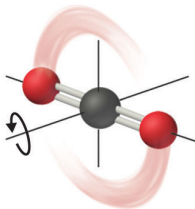


asymmetric stretching

vibrational motion



rotational motion



translational motion

Conceptos en esta clase

El teorema de Nernst

Consecuencias de la tercera ley

Resumen

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

Por el teorema de Nernst, en el límite $T \rightarrow 0$, $dS \rightarrow 0$ así que $\beta \rightarrow 0$.

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Reformulamos esta ecuación con $d(\ln T)/dT = 1/T$, así que $d \ln T = dT/T$ y por lo tanto

$$C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_V.$$

En el límite $T \rightarrow 0$, $\ln T \rightarrow -\infty$. Así que en el límite $dS \rightarrow 0$, $d \ln T$ puede ser grande y $(\frac{\partial S}{\partial \ln T})_V \rightarrow 0$. Entonces, $C_V \rightarrow 0$ en el límite. Se puede obtener el mismo resultado para las otras capacidades caloríficas.

Imposibilidad de llegar al cero absoluto

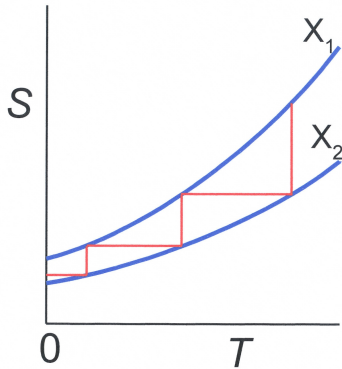
Otra forma de la tercera ley:

Es imposible llegar al cero absoluto por un número finito de procesos.

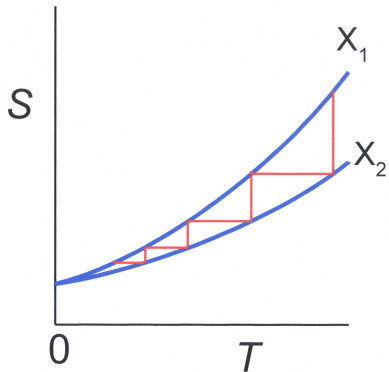
Como ejemplo, consideremos el proceso de refrigeración magnética.

Imposibilidad de llegar al cero absoluto

not this



but this



Conceptos en esta clase

El teorema de Nernst

Consecuencias de la tercera ley

Resumen

- La tercera ley tiene varias formas:
 - Teorema de Nernst: $\Delta S \rightarrow 0$ en el límite $T \rightarrow 0$.
 - Enunciado de Planck: $S \rightarrow 0$ en el límite $T \rightarrow 0$.
 - Enunciado de Simon: $S_A \rightarrow 0$ en el límite $T \rightarrow 0$.
 - Es imposible llegar al cero absoluto por un número finito de procesos.
- La tercera ley implica que algunas variables termodinámicas se acercan a cero en el límite del cero absoluto.