

XIV. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

14 -1. El Teorema de Nernst

En un proceso reversible e isobárico, $Q_p = \Delta H$ y para una transformación infinitesimal en que la temperatura varíe, la variación de entropía será

$$dS_p = \frac{dH_p}{T} = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (12 - 19)$$

La integración de esta expresión entre 0 K y T lleva a

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (14 - 1)$$

El problema que se plantearon científicos como Gilbert Newton Lewis¹ o Max Planck fue evaluar el valor de S_0 , es decir, el valor de la entropía en el cero absoluto. Estos intentos condujeron a un resultado que involucra lo que hoy conocemos como Tercer Principio de la Termodinámica. La primera solución práctica al problema de evaluar la entropía de un sistema en el cero absoluto fue dada en 1906 por Walter Hermann Nernst^{2,3}.

¹ **Gilbert Newton Lewis** (1875-1946) Científico norteamericano. Propuso el modelo de enlace covalente por par de electrones compartidos y un concepto de ácido-base que lleva su nombre. Fue profesor en la Universidad de California.

² **Walter Hermann Nernst** (1864 – 1941) Profesor en Gotingen y en la Universidad de Berlin. Desarrolló la teoría de la pila voltaica y estudió los procesos termodinámicos a bajas temperatura. Premio Nóbel de Química 1920.

³ **Nernst, W. H.:** Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen; *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Gött.*, 1906, No. 1, pp. 1 - 40

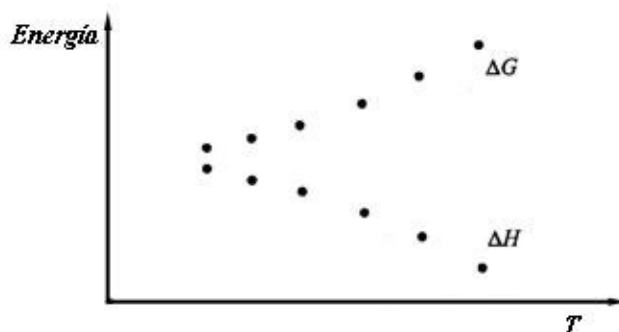


Figura 14 – 1. Valores de ΔG_T y ΔH_T para una determinada reacción a distintas temperaturas.

A partir de los datos experimentales, Nernst calculó los valores de las variaciones de energía libre y de entalpía en reacciones químicas isotérmicas a distintas temperaturas. Encontró que, cuanto más baja era la temperatura a la cual transcurría la reacción, tanto más se aproximaban los valores calculados de ΔG y ΔH .

Como a temperatura constante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Nernst dedujo, de sus experimentos, que a medida que la temperatura se acercaba al cero absoluto $T\Delta S$ tendería a cero. Luego analizó con qué velocidad la diferencia entre ΔH y ΔG tiende a cero, encontrando curvas como la se representa en la Figura 14 – 2.

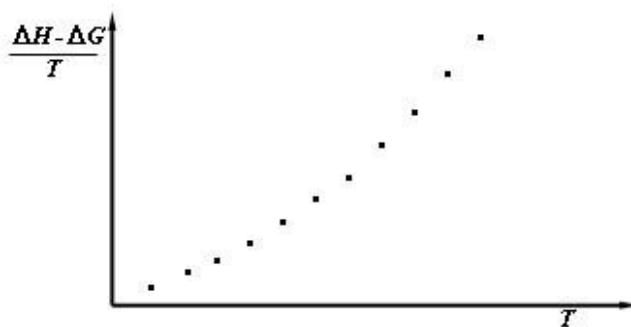


Figura 14 – 2. Representación gráfica de $(\Delta H - \Delta G)/T$ en función de T a bajas temperaturas

Esto es, a medida que $T \rightarrow 0$, el cociente $(\Delta H - \Delta G)/T \rightarrow 0$. Pero

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$$

De esta manera Nernst concluyó que cuando $T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$. Por lo que la entropía de un cuerpo en el cero absoluto es una constante independiente de cualquier otro parámetro externo.

También se encuentra que la variación de la capacidad calorífica a presión constante de una sustancia se aproxima asintóticamente a cero cuando la temperatura tiende a cero. Sobre esta base, en 1912 Max Planck fue más allá de la hipótesis de Nernst y supuso que el valor constante de la entropía en el cero absoluto es cero.

Estas suposiciones, se conocen como enunciado de Nernst-Planck del Tercer Principio de la Termodinámica.

La entropía en el cero absoluto de cualquier sustancia en un estado de pureza tal que sus cristales sean perfectos, es cero y la variación de C_p con la temperatura se aproxima asintóticamente a cero cuando la temperatura absoluta tiende a cero.

Este enunciado es una *suposición* que en su momento derivó de consideraciones acerca del equilibrio en las reacciones químicas y que hoy se reinterpreta en función de la Termodinámica Estadística.

La referencia a cristales perfectos de una sustancia pura (simple o compuesta), se hace en el sentido de que la disposición espacial de la celdilla elemental que forman los iones, átomos o moléculas, se repite sin modificaciones a través de todo el cristal. Toda modificación a esta celdilla o toda impureza presente en el cristal, hace que el mismo sea, desde el punto de vista termodinámico, una mezcla. Por consiguiente, la entropía de un cristal imperfecto o de un cristal con impurezas será mayor que cero, tal como hemos considerado al tratar la entropía de mezcla en la Sección 12 - 11.

Ejemplo 14.1.

En la naturaleza existen dos isótopos estables del litio: el ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$. Sus abundancias naturales (en átomos) son 7,59 y 92,41%, respectivamente. Calcular en valor de la entropía molar de un cristal natural de litio en el cero absoluto.

Solución:

En este caso, el cristal se comporta como una mezcla sólida de los dos isótopos, en las proporciones del enunciado. En cada mol de cristal habrá 0,0759 moles de ${}^6\text{Li}$ y 0,9241 moles de ${}^7\text{Li}$. La entropía molar debida a la mezcla se obtiene a partir de la ecuación (12 - 26). En este caso

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mezcla}} &= -R \left[n_{{}^6\text{Li}} \ln \chi_{{}^6\text{Li}} + n_{{}^7\text{Li}} \ln \chi_{{}^7\text{Li}} \right] \\ &= -8,314 [0,0759 \ln 0,0759 + 0,9241 \ln 0,9241] \\ &= 2,2335 \text{ J / mol}\end{aligned}$$

14 - 2. Determinación experimental del valor de la entropía a una temperatura dada

El cálculo del valor de la entropía de una sustancia a una temperatura T dada se reduce a determinar la capacidad calorífica de dicha sustancia en el cero absoluto y la variación de la misma a medida que la temperatura aumenta hasta alcanzar el valor T . Utilizando estos datos, se representa C_p/T en función de la temperatura para el intervalo completo de temperaturas entre 0 y T .

Supongamos que tenemos un cristal perfecto de una sustancia pura - simple o compuesta - en el cero absoluto y que al llevarla hasta la temperatura T a presión constante, sufre varias modificaciones. Por ejemplo a la temperatura T' sufre un cambio en su estructura cristalina, a la temperatura T'' sufre otro cambio en su estructura cristalina, a la temperatura T_F la sustancia funde y que a la temperatura T_E hierve. Sea $T > T_E$ la temperatura a la cual se quiere determinar la entropía de esa sustancia. Aceptando la suposición de Nernst-Planck, es decir, *suponiendo que la entropía en el cero absoluto de ese cristal perfecto, S_0 , es cero*, la entropía a la temperatura T vendrá dada por

$$\begin{aligned}S &= \int_0^{T'} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H'}{T'} + \int_{T'}^{T''} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H''}{T''} + \int_{T''}^{T_F} \frac{C_p}{T} dT + \\ &+ \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_E} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_E}{T_E} + \int_{T_E}^T \frac{C_p}{T} dT\end{aligned}\quad (14 - 2)$$

El primer término del segundo miembro corresponde a la variación de entropía que acompaña a una variación de temperatura desde 0 K hasta la tempera-

tura de la primera transición cristalina. El segundo término es la variación de entropía asociada a esa transición. El tercer término es la variación de entropía asociada al proceso de llevar la temperatura desde la primera transición cristalina hasta la segunda. El cuarto término es la variación de entropía que acompaña al segundo cambio de la estructura cristalina. El quinto término corresponde a la variación de entropía asociada al pasaje desde la segunda transición cristalina hasta la temperatura de fusión. El sexto término es la entropía de fusión. El séptimo término corresponde a la variación de entropía desde la temperatura de fusión hasta la de ebullición. El octavo es la entropía de ebullición y el noveno, la variación de entropía desde la temperatura de ebullición hasta la temperatura T .

Las capacidades caloríficas, los calores de transición incluyendo los de fusión y vaporización son fácilmente medibles desde de los 10 K en adelante. Para temperaturas inferiores la determinación experimental de las capacidades caloríficas se hace dificultosa.

Petrus Josephus Wilhelmus Debye⁴ propuso la existencia de una distribución continua de las frecuencias de vibración de los átomos de un cristal monoatómico que van desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \nu_0$, conocida como “frecuencia natural” de vibración de los átomos en el cristal. A partir de esta suposición encontró que cuando la temperatura tiende a cero la capacidad calorífica a volumen constante de un cristal monoatómico, constituido por N átomos, que se encuentra a la temperatura T se obtiene

$$C_V \rightarrow \frac{12Nk_B\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \text{ cuando } T \rightarrow 0 \quad (14 - 3)$$

siendo $\Theta_D = \frac{h\nu_0}{k_B}$

En esta expresión, k_B es la constante de Boltzmann, Θ_D se llama “temperatura de Debye” y h es la constante de Planck.

⁴ **Petrus Wilhelmus Josephus Debye** (1884 – 1966) Científico holandés profesor de Física Teórica en la Universidad de Zurich, Director del Instituto Max Planck y Principal de Química de la Universidad Cornell. Desarrolló la teoría sobre la interacción de los iones en solución, los momentos dipolares de las moléculas y las capacidades caloríficas a bajas temperaturas. Premio Nóbel de Química 1936.

Para un sólido a temperaturas próximas al cero absoluto, no hay diferencias significativas entre la capacidad calorífica a volumen constante y la correspondiente a presión constante. Por lo tanto, la (14 – 3) se puede emplear para calcular el valor de C_p .

Para lograr temperaturas cercanas al cero absoluto se recurre al efecto Joule - Thomson, de expansión adiabática estrangulada. Este efecto permite enfriar un sistema que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión. Mediante sucesivas compresiones isotérmicas y posteriores expansiones adiabáticas pueden lograrse temperaturas lo suficientemente bajas como para licuar el hidrógeno. A su vez, evaporando adiabáticamente hidrógeno líquido puede licuarse el helio (p. eb. 4,5 K). La evaporación adiabática del helio líquido permite, a su vez, bajar la temperatura hasta 1,0 K. Alcanzada esta temperatura se hace muy difícil reducirla mediante esta técnica debido en parte a la baja volatilidad del helio y en parte a la formación de la fase superfluida de esta sustancia que al comenzar a arrastrarse sobre las paredes del recipiente dificulta la medición. Por ello, para temperaturas inferiores a 1 K se recurre a un sólido paramagnético – uno de los más usados es el sulfato de gadolinio III octahidratado $[\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ – el cual sufre un proceso de imanación isotérmica y una posterior desimanación adiabática. En esta última etapa, la temperatura desciende aún más y por sucesivos procesos de imanación isotérmica y desimanación adiabática puede alcanzarse temperaturas del orden del diezmilésimo de grado.

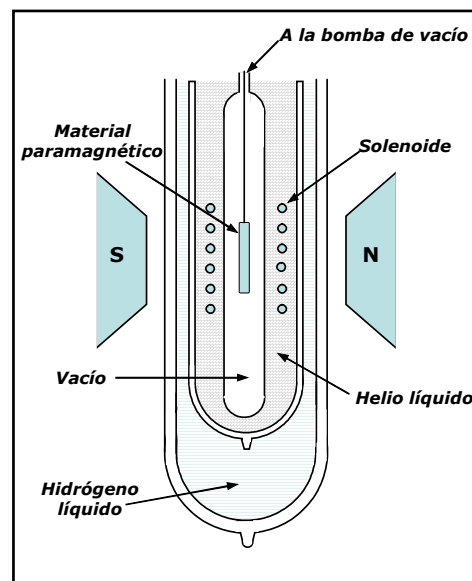


Figura 14 – 3. Dispositivo para enfriamiento por desimanación adiabática

En los últimos años, en lugar de emplear núclidos con electrones desapareados, se realiza el proceso de imantación isotérmica y desimantación adiabática con núclidos de alto espín nuclear, por ejemplo cobre, rodio, plata, etc. Utilizando esta técnica conocida como *desimantación adiabática nuclear* se ha informado haber alcanzado una temperatura de 180 pK en sistemas estables.

En los últimos tiempos varios centros de investigación, entre ellos la Universidad Tecnológica de Helsinki, han informado haber alcanzado temperaturas absolutas negativas. Estas temperaturas corresponden a estados de “no equilibrio”. Aunque parezca paradójico, esto no contradice los principios de la Termodinámica, no sólo por corresponder a estados inestables sino que se puede demostrar teóricamente que un sistema que se encuentre a una temperatura absoluta negativa tiene una energía mayor que si estuviese a temperaturas por encima del 0 K. Por consiguiente, si se ponen en contacto dos sistemas iguales, uno que este a una temperatura $-z$ K y el otro a z K el que se encuentre a la temperatura negativa le cederá energía al que se encuentre a la temperatura positiva.

Como hemos comentado, la determinación de capacidades caloríficas a temperaturas cercanas al 0 K es muy complicada, de modo que es común emplear una aproximación consistente en considerar que para temperaturas inferiores a una cierta T_{INF} - que se encuentra por debajo de los 10 K - la entropía viene dada por $(C_p)_{T_{INF}}/3$, donde $(C_p)_{T_{INF}}$ es la capacidad calorífica del cristal a la temperatura T_{INF} . C_p se calcula mediante la expresión (14 -3) y suponiendo que $C_V = C_p$.

El primer término del segundo miembro se puede escribir

$$\int_0^{T'} \frac{C_p}{T} dT = \frac{(C_p)_{T_{INF}}}{3} + \int_{T_{INF}}^{T'} \frac{C_p}{T} dT \quad (14 -4)$$

La última integral se obtiene fácilmente representando gráficamente los valores de C_p en función de la temperatura y calculando el área bajo la curva entre las temperaturas correspondientes.

En Termodinámica, los valores de las propiedades se tabulan en las llamadas condiciones estándar. Estas condiciones son 1 bar de presión, 25 °C, la estructura cristalina más estable en el caso de sólidos y bajo comportamiento ideal si son gases. Por ello, cuando se evalúa la entropía de una sustancia gaseosa a 25 °C y 1 bar debe efectuarse una corrección debido a que muchos gases, en esas condiciones se desvían del comportamiento ideal. Para ello se utiliza la ecuación (12 -47) dada en la Sección 12 - 13.

$$S_{1bar}^0 - S_{1bar} = \int_{p^*}^{1bar} \left(\left(\frac{\partial V^M}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right) dp \quad 12 - 47)$$

la que se resuelve por los métodos ya comentados.

En la Tabla de la Figura 14 - 4 se dan los valores de la entropía del cloruro de hidrógeno gaseoso a 25 °C y 1 atm sobre la base de medidas calorimétricas.

Con posterioridad se determinó la entropía del cloruro de hidrógeno en condiciones estándar (25 °C, 1 bar y comportamiento ideal) por mediciones espectroscópicas encontrándose un valor de $44,66 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Intervalo de temperaturas (K)	Método de determinación	Entropía ($\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
0 - 16	extrapolación	0,30
111 -98,36	gráfico	7,06
98,36 (Transición cristalina)	calorimétrico $\Delta H_p = 284,3 \text{ cal/mol}$	2,89
98,311 -158,91	gráfico	5,05
158,91 (Fusión)	calorimétrico $\Delta H_f = 476,0 \text{ cal/mol}$	3,00
158,91 - 188,07	gráfico	2,36
188,07 (vaporización)	calorimétrico $\Delta H_v = 3860 \text{ cal/mol}$	20,52
188,07 - 298,16	gráfico	3,36
	Corrección por gas imperfecto	0,10
Entropía del HCl a 298,16 K y 1 bar		44,64

Figura 14 - 4. Entropía del HCl (g) a 25 °C y 1 atm. Giauque & Wiebe. *J. Am. Chem. Soc.* **51**. 101 (1928)

Aplicando el método utilizado para el HCl con otras sustancias y comparando los valores obtenidos con los que se obtienen por medidas espectroscópicas, se encuentra una concordancia casi perfecta. Esto nos permite no sólo afirmar como válida la suposición de Nernst de que todos los cristales perfectos de las sustancias puras tienen la misma entropía en el cero absoluto sino, además, que esa entropía es cero.

14 - 3. Enunciado de inaccesibilidad del Tercer Principio

En la sección anterior hemos mencionado que una de las formas de alcanzar temperaturas próximas al cero absoluto es la de provocar compresiones isotérmicas seguidas de expansiones adiabáticas que lleven al sistema que se enfría desde una presión p_A a una presión p_B y la regresen a p_A . Si suponemos que tanto las compresiones como las expansiones son reversibles y las representamos en un diagrama entrópico como el de la Figura 14 - 5 encontraremos un proceso constituido por una serie finita de escalones entre las dos isobaras que finaliza cuando las dos isobaras confluyen en un mismo punto. Utilizamos este método pues es el que daría una eficiencia máxima.

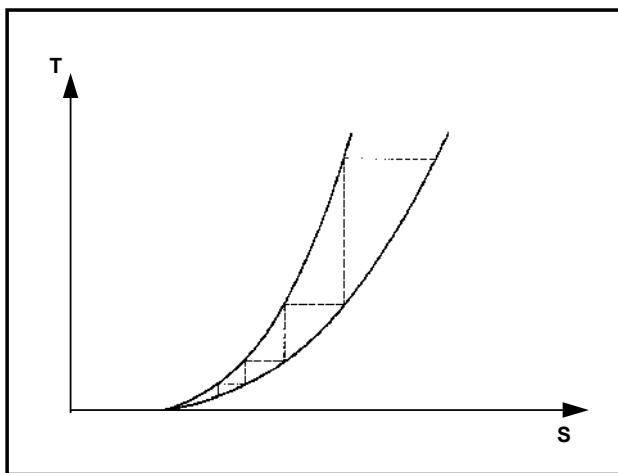


Figura 14 - 5. Inaccesibilidad al cero absoluto si se cumple el Tercer Principio de la Termodinámica.

En los diagramas entrópicos de las sustancias los puntos de confluencia de las isobaras están prácticamente sobre el cero absoluto - lo que indica que en el cero absoluto, o en sus proximidades la entropía es independiente de la presión.

Como cuando la temperatura se hace cero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0} = 0$$

resulta imposible alcanzar el cero absoluto por una serie finita de compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas reversibles.

Como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{12 - 44}$$

resulta que en el cero absoluto

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

Es decir, la velocidad de dilatación de una sustancia con la temperatura debe ser cero en el cero absoluto. Esto está plenamente de acuerdo con las observaciones experimentales de los valores de $(\partial V/\partial T)_P$ para un gran número de sólidos — por ejemplo, oro, plata, cloruro de sodio, aluminio, cobre, dióxido de silicio, fluoruro de calcio, etc. — que tienden a cero cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto.

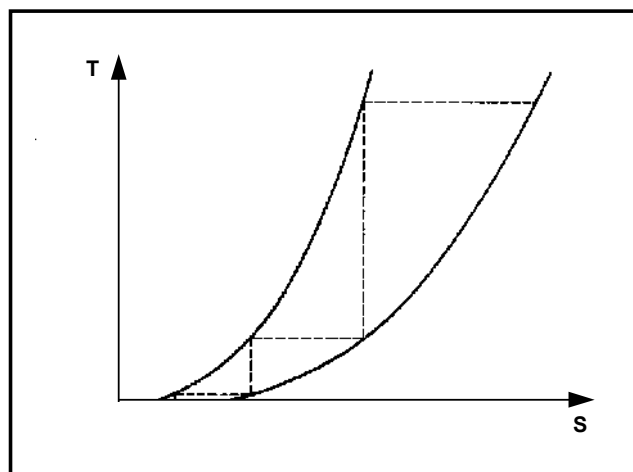


Figura 14 - 6. Accesibilidad del cero absoluto si no se cumple el Tercer Principio de la Termodinámica.

Si el punto de confluencia de las isobaras no estuviera en el 0 K, el diagrama entrópico adoptaría la forma que indica la Figura 14 - 6 permitiendo que el sistema alcance el cero absoluto por una sucesión fini-

ta de compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas.

En virtud de estas consideraciones, Fowler y Guggenheim⁵ enunciaron el Tercer Principio de la Termodinámica como principio de impotencia

Es imposible, por idealizado que sea, cualquier procedimiento que pueda llevar a un sistema a un estado estable en el cero absoluto mediante un número finito de transformaciones

La imposibilidad de tener un sistema estable en el cero absoluto le da al enunciado anterior el carácter de Principio y no de ley, tal como hemos comentado al enunciar el Primer y el Segundo Principio.

Por resaltar, una imposibilidad, al enunciado de Fowler y Guggenheim se lo considera la “versión débil” del Tercer Principio, mientras que, por efectuar una afirmación (aunque imposible de corroborar experimentalmente) el enunciado de Nernst-Planck se suele llamar “versión fuerte” de este principio.

Lewis, G. N. – Randall, M. *Thermodynamics* (rev por K.S. Pitzer y L. Brewer) McGraw – Hill. New York. 1961

Wilks, J. *The Third Law of Thermodynamics*. London: Oxford University Press, 1961.

Referencias Bibliográficas:

Abriata, J.P. - Laughlin, D.E. (2004) “The Third Law of Thermodynamics and low temperature phase stability,” *Progress in Materials Science* 49, 367-387,

Aston, J. G. *The Third Law of Thermodynamics and Statistical Mechanics*. En Taylor, H. S – Glassstone S. (Editores) *A Treatise on Physical Chemistry*. Vol I. 3th. Edition. D. Van Nostrand Co. New York. 1948.

Buchdahl, H. *The Concepts of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press. Cambridge MA. 1966

Denbigh K., *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4a. edición. Capítulo 13. Cambridge University Press. Cambridge MA. 1981.

Goldstein, M. - Inge F., *The Refrigerator and the Universe*. Harvard Univ. Press. Capítulo 14. 1993.

⁵ **Fowler, R. H. - Guggenheim, E. A.** *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1940, p. 224.

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

14 - 1. ¿Qué establece el Enunciado de Nernst-Planck?

14 - 2. Explique por qué el Enunciado de Nernst se refiere a cristales perfectos de sustancias puras

14 - 3. Suponiendo que la entropía en el cero absoluto de un cristal perfecto de NO_2 es cero ¿Mediante qué expresión podría calcularse la entropía del NO_2 (g) en condiciones estándar? El NO_2 (s) tiene una única estructura cristalina.

14 - 4. ¿Mediante qué expresión se estima la entropía de las sustancias puras por debajo de los 10 K?

14 - 5. ¿Qué valor toma el coeficiente de dilatación isobárico para el cloruro de sodio en las proximidades del 0 K?

14 - 6. ¿Cómo enunciaron Fowler y Guggenheim el Tercer Principio de la Termodinámica?

No hay problema lo suficientemente sencillo como para que no lleve a un resultado erróneo.

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

14 - 1. En un cristal molecular, las moléculas se pueden orientar de tres maneras diferentes. Calcular la entropía de esa sustancia en el cero absoluto suponiendo que las orientaciones moleculares en sus cristales son perfectamente aleatorias.

14 - 2. A temperaturas inferiores a la mitad de la temperatura de Debye, la función de trabajo de una sustancia simple sólida viene dada, con buena aproximación, por

$$A_{V,T,N} = E^0 - \frac{Nk_B\pi^4 T}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

donde E^0 es la energía de enlace a 0 K

Encuentre la expresión que da la entropía en función de la temperatura a volumen constante en esas condiciones.

14 - 3. En 1948, Walter Kauzmann publicó "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low temperatures"; (*Chemical Reviews* 43 (2), 1948) en donde demostró que es posible obtener un líquido sobreenfriado con una entropía menor que la que corresponde a la misma masa en estado cristalino. Esto se conoce como "paradoja de Kauzmann" ya que un líquido cuyas partículas últimas están desordenadas debería tener una entropía *mayor* que si esas partículas están ordenadas en un cristal. Extendiendo esta conclusión al caso en que el líquido sobreenfriado se encuentre en el cero absoluto, se estaría violando el enunciado de Nernst-Planck. Sobre la base de lo explicado en las Secciones 14 -2 y 14 -3, exponga un argumento que muestre que la paradoja de Kauzmann no viola el Tercer Principio.

14 - 4. Al calcular la entropía de un cristal conteniendo 0,5 moles de moléculas idénticas se encontró un valor de 4,567 J/K a 0 K ¿Cuántas orientaciones tiene cada molécula en ese cristal?

14 - 5. Demuestre que el límite $T \rightarrow 0$, el coeficiente de dilatación térmica a presión constante de un cristal perfecto de una sustancia pura tiende a cero.

14 - 6. Demuestre que el límite $T \rightarrow 0$, la capacidad calorífica a presión constante de un cristal perfecto de una sustancia pura es igual a su capacidad calorífica a volumen constante e igual a cero.

14 - 7. Demuestre que el límite $T \rightarrow 0$, el coeficiente de compresibilidad isotérmica de un cristal perfecto de una sustancia pura tiende a cero