

TERCER PRINCIPIO DE LA
TERMODINÁMICA

Nernst observó que en procesos isoterms $\Delta S \rightarrow 0$ según $T \rightarrow 0$.

La versión de Planck es que $S \rightarrow 0$ según $T \rightarrow 0$

Es un principio que se entiende mejor desde la mecánica estadística. (ver que solo hay una configuración: $\Omega = 1$)

$\Omega = 1$
 1 configuración
 a 0 K
 ↓
 lo que da para los
 niveles de energía

Consecuencias:

1. $T \rightarrow 0 \Rightarrow C_p \rightarrow 0$: $S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$ debe converger según $T \rightarrow 0 \Rightarrow C_p \rightarrow 0$
 $S_0 = S_{T=0} = 0$

$\Rightarrow C_v \rightarrow 0$ (por la relación con C_p y las relaciones de Maxwell)

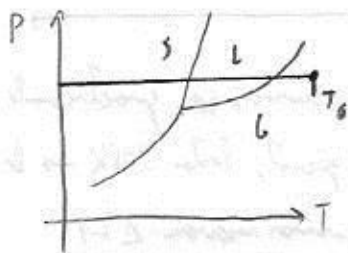
$\Rightarrow \alpha \rightarrow 0$ ($\alpha \propto \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$)

$\Rightarrow \kappa \rightarrow 0$

Zimatek

2. Una evidencia experimental es que $\frac{dP}{dT} \propto \Delta S \rightarrow 0$ a 0 K según $T \rightarrow 0$

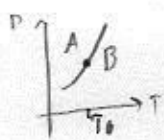
3. Pente calcular entropías:



$$S_{\text{gas}} = \int_0^{T_{\text{fm}}} C_p \frac{dT}{T} + \frac{l_{\text{fm}}}{T_{\text{fm}}} + \int_{T_{\text{fm}}}^{T_{\text{eb}}} C_p \frac{dT}{T} + \frac{l_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}} + \int_{T_{\text{eb}}}^{T_0} C_p \frac{dT}{T}$$

Hay un taller

4. Se puede calcular cambios latentes (de fusión)



$$S^A = \int_0^{T_0} C_p^A \frac{dT}{T} + \frac{l}{T_0} \Rightarrow \frac{l}{T_0} = \int_0^{T_0} \frac{C_p^A - C_p^B}{T} dT$$

$$S^B = \int_0^{T_0} C_p^B \frac{dT}{T}$$

Vamos a ver el origen de este principio:

→ calor desde el pte de vito del sistema
 $\Delta H_{neg} \Rightarrow$ tiene W_p

Se observa experimentalmente que la reacción que ocurre es la más exotérmica. Como esto es a T, P ctes. \Rightarrow Se minimiza ΔH

Pero según lo que hemos visto, a T y P ctes., el potencial que cuenta es ΔG

Como

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

\Downarrow

$$\text{A } T=0, \Delta G = \Delta H$$

Ahora bien, las reacciones químicas ocurren a $T \neq 0!!!$

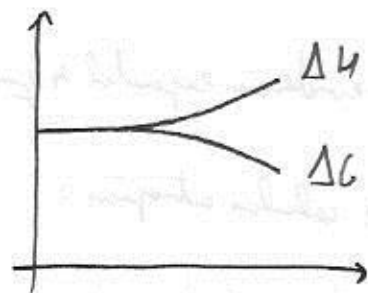
Vamos a operar:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{d(\Delta H)}{dT} - T \frac{d(\Delta S)}{dT} - \Delta S$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{d(\Delta H)}{dT} - \Delta C_p - \Delta S$$

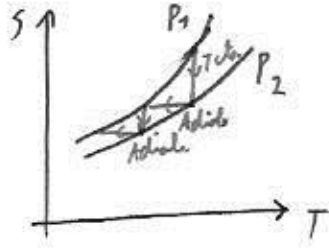
· Así, a $T=0$ $\Delta C_p \rightarrow 0$
 $\Delta S \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{d\Delta G}{dT} = \frac{d\Delta H}{dT} \stackrel{\downarrow}{=} 0$

$\frac{d(\Delta H)}{dT}$ es C_p ,
 que tiende a 0



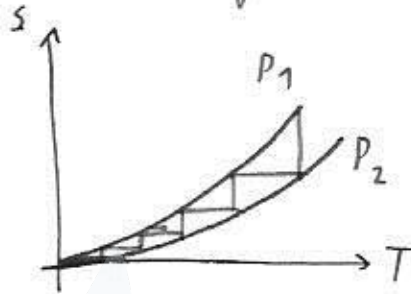
Las curvas son prácticamente planas, por lo que, hasta 298K \rightarrow vale que las químicas ocurren a ΔH

Inaccessibilidad del cero absoluto: esto ya está en discusión si es un principio independiente del tercero.



→ Parece que con isotecas y adiabáticas se puede llegar al cero absoluto mediante un número finito de procesos

Ahora bien, los gráficos son:



→ Requiere un número infinito de procesos (una serie) para llegar al cero

Zimatek