

motor, debería hablarse de trabajo *sobre* el motor, para no violar el principio de conservación de la energía. Pero el dispositivo dibujado en la Figura 19.10b es un artefacto costoso para hacer una tarea que no requiere ningún mecanismo. Si todo lo que se requiere es introducir calor en una fuente fría, es suficiente simplemente dejar que Q_H pase *naturalmente* desde la fuente caliente a la fría.

Para obtener W unidades de trabajo *producido* por un motor térmico que funcione entre fuentes a temperaturas negativas, se debería hacer uso del dispositivo indicado en la Figura 19.10c, en el que se toman Q_C unidades de calor de la fuente fría (como si fuera un frigorífico). Entonces una cantidad *menor* Q_H debería ir a la fuente más caliente, y el resto quedaría disponible como trabajo. Pero cabría prescindir de la fuente caliente, pues Q_H unidades de calor fluirían de nuevo naturalmente a la fuente más fría. El resultado neto sería que $Q_C - Q_H$ unidades de calor serían extraídas de la fuente *más fría* y convertidas completamente en trabajo en contradicción con el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio. Este es el único principio de la física clásica que resulta vulnerado por sistemas a temperaturas negativas; si bien se trata de uno de los más interesantes e importantes.

Hasta ahora, el único uso real de sistemas a temperaturas negativas se ha realizado en el campo, en rápida expansión, de los másers y láseres. Quizá, en el futuro, se realicen experimentos con motores térmicos y frigoríficos a temperaturas negativas. Entonces resultará verdaderamente divertido ser ingeniero.

19.6. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Hemos visto cómo se emplea el efecto Joule-Kelvin para producir helio líquido a una temperatura inferior a 5 K. La rápida evaporación adiabática del helio líquido produce una posterior disminución de la temperatura hasta 1 K con ^4He y próxima a 0.3 K con ^3He . Después se usa el efecto magnetocalórico para bajar la temperatura de un compuesto paramagnético (subsistema de iones magnéticos más red) hasta alrededor de 0.001 K. En principio, es posible conseguir temperaturas inferiores de la materia mediante repetidas aplicaciones del efecto magnetocalórico. Así, después del aumento isotérmico inicial del campo magnético, la primera disminución adiabática del campo magnético se podría usar para proporcionar una gran cantidad de material a temperatura T_{f1} que sirviera de fuente de calor para el siguiente aumento isotérmico del campo magnético de una cantidad menor de material. Una segunda disminución adiabática del campo magnético podría producir una temperatura más baja T_{f2} , y así sucesivamente. La pregunta que se plantea naturalmente en este punto es saber si el efecto magnetocalórico se puede usar para enfriar una sustancia hasta el cero absoluto.

La experiencia indica que la característica fundamental de todos los procesos de enfriamiento es que cuanto más baja es la temperatura obtenida, tanto más difícil resulta seguir enfriando. Por ejemplo, cuanto más frío está

un líquido, menor es su presión de vapor y más difícil resulta producir un enfriamiento posterior por bombeo del vapor. Lo mismo sucede con el efecto magnético: si una desimanación produce una temperatura T_{f1} , que es, por ejemplo, una décima parte de la original T_i , una segunda desimanación partiendo del mismo campo inicial producirá una temperatura T_{f2} , que es también aproximadamente una décima parte de T_{f1} . En estas circunstancias se requeriría un número infinito de reducciones adiabáticas del campo para alcanzar el cero absoluto. Generalizando los resultados experimentales podemos decir lo siguiente:

No se puede llegar al cero absoluto mediante una serie finita de procesos.

Este enunciado se conoce como *el principio de la inaccesibilidad del cero absoluto* o *el enunciado de la inaccesibilidad del tercer principio de la termodinámica*. Igual que en el caso del segundo principio de la termodinámica, el tercero tiene varios enunciados alternativos o equivalentes. Otro enunciado del tercer principio es el resultado de experimentos que conducen al cálculo del comportamiento, cuando T tiende a cero, del cambio de entropía ΔS_T de un sistema condensado, durante un proceso *isotérmico reversible*. Por ejemplo, el cambio de entropía de un sólido durante una compresión isotérmica reversible se puede medir a diferentes T o calcularse a partir de la segunda ecuación $T dS$, conduciendo a

$$\Delta S_T = S(T, P_1) - S(T, 0) = - \int_0^{P_1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP.$$

Como β disminuye al disminuir T , en este ejemplo ΔS_T disminuye cuanto T decrece. El cambio de entropía de una sal paramagnética durante una imanación isotérmica reversible también disminuye cuando T decrece, pues

$$\Delta S_T = S(T, \mathcal{H}_1) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H},$$

y $\mu_0(\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}}$ disminuye con T . Existe una sólida evidencia experimental para sostener el punto de vista de que cuando T disminuye lo hace también ΔS_T , siempre que el sistema sea un sólido o un líquido; es decir, un sistema condensado. Por tanto, se acepta el siguiente principio:

El cambio de entropía asociado a cualquier proceso isotérmico reversible de un sistema condensado se aproxima a cero cuando la temperatura tiende a cero.

Este teorema se denomina *enunciado de Nernst-Simon del tercer principio de la termodinámica*. Tanto este enunciado como el de la inaccesibilidad han tenido una larga y complicada elaboración desde el trabajo original de Nernst en 1907. Se necesitaron 30 años de investigación teórica y experimental, durante los cuales hubo períodos de gran confusión, antes de que se resolvieran todas las diferencias de opinión y se llegara a un acuerdo sobre el enunciado. Nernst enunció inicialmente, como tercer principio, que la derivada respecto a la temperatura del cambio de la función de Helmholtz durante un proceso isotérmico tiende a cero con la temperatura. No lo re-

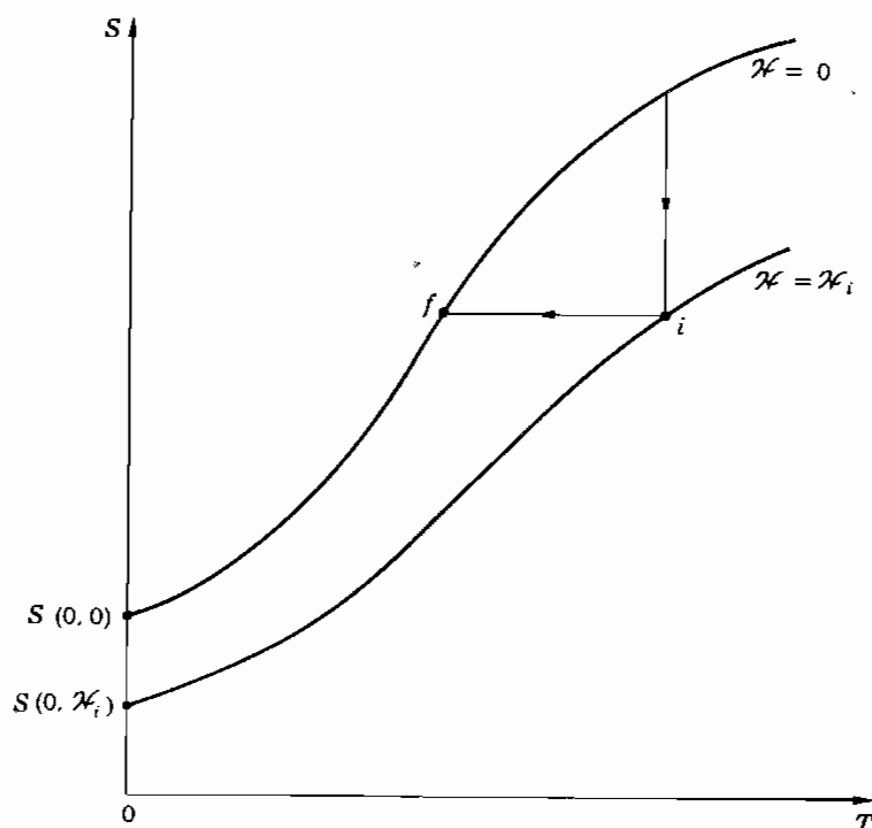


Figura 19.11. Diagrama para deducir la Ecuación (19-4).

lacionó con la entropía y además era de la opinión de que este enunciado y el de la inaccesibilidad podrían deducirse del segundo principio, con la hipótesis adicional de que las capacidades caloríficas de todos los materiales se aproximan a cero cuando la temperatura tiende a cero. Nernst sostuvo también que ambos enunciados eran ciertos para toda clase de procesos, tanto reversibles como irreversibles. Fueron principalmente los experimentos y argumentos de Simon, durante el período de 1927 a 1937, los que precisaron el dominio de validez del tercer principio.

Para demostrar que el enunciado de Nernst-Simon y el de la inaccesibilidad son equivalentes, es necesario deducir una ecuación para el valor límite del cambio de entropía que acompaña a un proceso isotérmico reversible. Volvamos al caso de una sal paramagnética y consideremos cualquier incremento isentrópico del campo magnético, $i \rightarrow f$ de la Figura 19.11. El cambio de entropía entre el punto $(T=0, \mathcal{H} = \mathcal{H}_i)$ y el estado i es

$$S_i - S(0, \mathcal{H}_i) = \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_i}}{T} dT,$$

siendo $C_{\mathcal{H}}$ la capacidad calorífica a campo constante, una magnitud positiva para todos los valores de $\mathcal{H}$. El cambio de entropía entre el punto $(T=0, \mathcal{H}=0)$ y f es

$$S_f - S(0, 0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T} dT.$$

Dado que $S_i = S_f$ y $S(0, \mathcal{H}_i) - S(0, 0) = \lim [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, 0)]$, tenemos

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, 0)] = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T} dT - \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_i}}{T} dT. \quad (19-4)$$

Para demostrar la equivalencia de los enunciados de inaccesibilidad y de Nernst-Simon del tercer principio, procederemos de la misma manera que en el caso de los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius del segundo principio.

Sean U = veracidad del enunciado de inaccesibilidad;
 $-U$ = falsedad del enunciado de inaccesibilidad;
 N = veracidad del enunciado de Nernst-Simon;
 $-N$ = falsedad del enunciado de Nernst-Simon.

Como antes, $U \equiv N$

si $-U \supset -N$ y $-N \supset -U$.

1. Para demostrar que $-U \supset -N$, supongamos que sea posible hallar un valor de T_i que haga $T_f = 0$, vulnerando así el enunciado de inaccesibilidad. Entonces, según la Ecuación (19-4), el miembro de la izquierda sería negativo, vulnerando así el enunciado de Nernst.
2. Para demostrar que $-N \supset -U$, supongamos que el miembro de la izquierda de la Ecuación (19-4) tenga un valor negativo, vulnerando así el enunciado de Nernst-Simon. Entonces sería posible hallar un valor de T_i en la Ecuación (19-4) que haría la segunda integral igual a este número negativo. Como resultado de ello la primera integral debería anularse y T_f sería cero, vulnerando así el enunciado de inaccesibilidad.

El hecho de que $-N \supset -U$ se puede también ver fácilmente de la Figura 19.12a. Si el punto $(0, \mathcal{H}_i)$ está situado por debajo del punto $(0, 0)$, entonces puede usarse la reducción adiabática del campo magnético $6 \rightarrow 7$ para enfriar el sistema hasta el cero absoluto.

Para completar la demostración de la equivalencia de los enunciados de inaccesibilidad y de Nernst-Simon del tercer principio, se debe considerar un tipo de sistema que experimente una disminución de entropía durante una reducción isotérmica del campo magnético y una disminución de temperatura durante un incremento adiabático del campo magnético, tal como un *superconductor en el estado intermedio*. Dado que la demostración procede exactamente de la misma manera que antes, no ganaríamos nada repitiendo los detalles.

En la demostración de equivalencia de U y N se recurrió a una sustancia paramagnética solamente por comodidad y para concretar. Por medio de un sencillo cambio de símbolos, se puede aplicar la misma prueba a cualquier sistema, ya que todos los sistemas son capaces de experimentar una

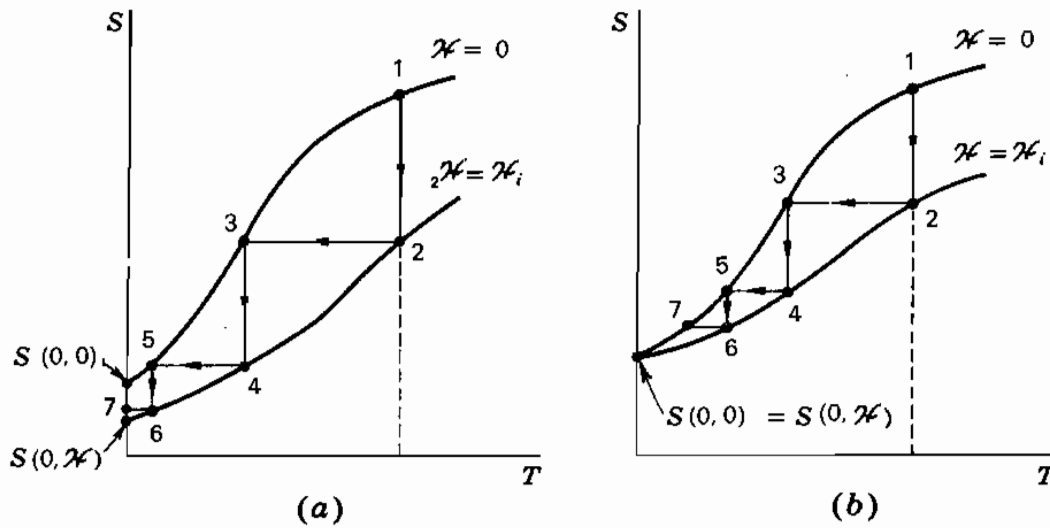


Figura 19.12. (a) Si el enunciado de Nernst-Simon del tercer principio no fuera cierto, los procesos 5→6 y 6→7 podrían utilizarse para alcanzar el cero absoluto. (b) Diagrama para demostrar la equivalencia de los tres enunciados del tercer principio.

disminución isotérmica y reversible de entropía seguida de una disminución adiabática y reversible de la temperatura. Además, el enunciado de Nernst-Simon se aplica también a materiales en equilibrio metastable de solidificación, con tal que el proceso isotérmico en cuestión no perturbe tal equilibrio.

Refiriéndonos a la Figura 19.12b, vemos que en el proceso isotérmico 1→2 hay una disminución de entropía y que en el 3→4 hay otra disminución, y así sucesivamente. Si la entropía del sistema en el cero absoluto se denomina *entropía en el punto cero*, vemos que hay un tercer enunciado equivalente del tercer principio:

Mediante una serie finita de procesos, la entropía de un sistema no puede reducirse a su entropía en el punto cero.

La equivalencia de los tres enunciados del tercer principio se manifiesta claramente en la Figura 19.12b.

Hay muchos hechos físicos y químicos que corroboran el tercer principio. Por ejemplo, usando la ecuación de Clapeyron,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(f)} - s^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}}$$

conjuntamente con un cambio de fase a baja temperatura, la expresión

$$\lim_{T \rightarrow 0} (s^{(f)} - s^{(i)}) = 0$$

implica que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dP}{dT} = 0,$$

Tabla 19.1. El viaje hacia el cero absoluto

Fecha	Investigador	País	Evolución	Temp., K
1860	Kirk	Escocia	<i>Primer paso hacia la refrigeración profunda: consiguió temperaturas por debajo del punto de solidificación del mercurio.</i>	234.0
1877	Caillctet	Francia	<i>Licuación del oxígeno por primera vez: proceso de estrangulación desde un recipiente a presión, obtuvo sólo una fina niebla.</i>	90.2
1884	Wróblewski y Olzewski	Polonia	<i>Primeras medidas de propiedades a bajas temperaturas: se utilizaron pequeñas cantidades de N₂ y O₂ líquidos.</i>	77.3
1898	Dewar	Inglaterra	<i>Licuación del hidrógeno por primera vez: utilizó el efecto Joule-Kelvin y un cambiador de calor por contracorriente.</i>	20.4
1908	Kamerlingh-Onnes	Holanda	<i>Licuación del helio por primera vez: utilizó el mismo método de Dewar; poco después, disminuyendo la presión sobre el líquido, llegó a 1 K.</i>	4.2
1927	Simon	Alemania e Inglaterra	<i>Perfeccionamiento del licuador de helio: expansión adiabática desde un recipiente a presión con enfriamiento previo mediante H₂ líquido.</i>	4.2
1933	Giauque y MacDougall	Estados Unidos	<i>Primera reducción adiabática de campo: principio propuesto primero por Giauque y Debye en 1926.</i>	0.25
1934	Kapitza	Inglaterra y URSS	<i>Perfeccionamiento del licuador de helio utilizando un motor de expansión: hizo posible la licuación de helio sin enfriamiento previo con H₂ líquido.</i>	4.2
1946	Collins	Estados Unidos	<i>Desarrollo comercial del licuador de helio: utilizando motores de expansión y cambiadores de calor por contracorriente.</i>	2.0
1956	Simon y Kurti	Inglaterra	<i>Primeros experimentos nucleares: utilizando reducción adiabática del campo de la parte nuclear de una sal paramagnética.</i>	10 ⁻⁵
1979	Ehnholm y otros	Finlandia	<i>Temperatura más baja alcanzada hasta ahora: frigorífico nuclear en cascada.</i>	5 × 10 ⁻⁸

dado que $v^{(f)} - v^{(i)}$ no es cero para un cambio de fase de primer orden. Esto viene corroborado por la curva de fusión del helio sólido indicada en las Figuras 13.24 y 13.26. De hecho, dP/dT para el helio sólido ^4He tiende muy rápidamente a cero, como muestran los resultados experimentales de Simon y Swenson, según los cuales,

$$\frac{dP}{dT} = 0.425 T^7.$$

Existen otras muchas aplicaciones del tercer principio en los campos de la físico-química y de la mecánica estadística. Para ampliar este estudio se recomiendan las comunicaciones de Simon y Guggenheim.

El hecho de que no se pueda alcanzar el cero absoluto no es causa de desaliento. Una temperatura de 5×10^{-8} K representa una fracción de la temperatura ambiente (300 K) igual a

$$\frac{5 \times 10^{-8}}{3 \times 10^2} \approx 10^{-10}.$$

La criogenia, por tanto, nos ha permitido llegar hasta una diezmil-millonésima parte de la temperatura ambiente. La temperatura de la superficie de sol, 6000 K, es sólo 20 veces la temperatura ambiente, y la temperatura del interior de la estrella más caliente, unos 3×10^9 K, es 10 millones de veces la temperatura ambiente. La criogenia lleva todavía una ventaja del orden de un factor 1000.

En la Tabla 19.1 se da una relación cronológica de los avances en la obtención de bajas temperaturas.

PROBLEMAS

19.1. Dibujar el ciclo de un motor de Carnot en un diagrama $\mathcal{H}M$:

- A temperaturas positivas.
- A temperaturas negativas.
- ¿Por qué es imposible hacer funcionar un motor de Carnot entre una fuente a temperatura negativa y otra a temperatura positiva?

19.2. Supongamos que la imanación de un sólido paramagnético viene dada por

$$M = M_{\text{sat}} f(a),$$

donde $a = g\mu\mu_0 \mathcal{H}/kT$ y $f(a) = 0$ cuando $a = 0$, y $f(a) \rightarrow 1$ cuando $a \rightarrow \infty$. El cambio de entropía durante un aumento isotérmico reversible del campo desde 0 hasta $\mathcal{H}_i$ viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_i} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \\ &= \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_i} M_{\text{sat}} f'(a) \left(\frac{-g\mu\mu_0 \mathcal{H}}{kT^2} \right) \frac{kT}{g\mu\mu_0} da \\ &= -\frac{M_{\text{sat}} k}{g\mu} \int_0^{a_i} a f'(a) da. \end{aligned}$$