

## Tercera Ley

La tercera ley fue desarrollada por Walther Nernst entre los años 1906 y 1912 y se refiere a ella en ocasiones como el Teorema de Nernst. Afirma que la entropía de un sistema dado en el cero absoluto tiene un valor constante. Esto es así porque un sistema en el cero absoluto existe en su estado fundamental, así que su entropía está determinada solo por la degeneración de su estado fundamental.

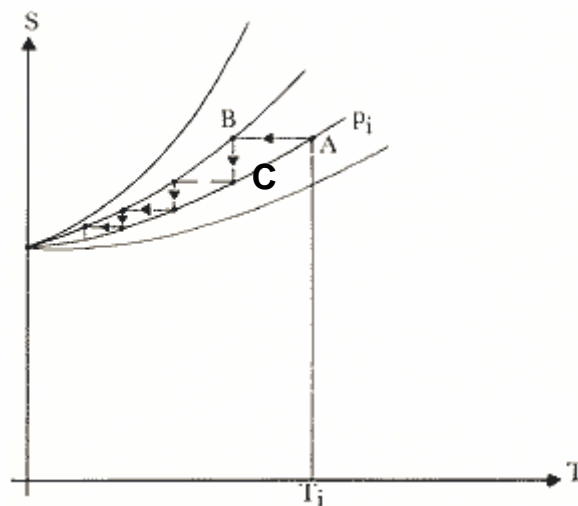
La tercera ley tiene varios enunciados equivalentes:

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

"La entropía de cualquier sustancia pura en equilibrio termodinámico tiende a cero a medida que la temperatura tiende a cero".

Se toma como referencia la entropía en  $T=0$  como 0.

En la figura vemos que a partir de un estado inicial dado  $S(T_i, p_i)$  una sucesión de procesos, uno adiabático **AB**, seguido de otro isotérmico **BC**, etc., nos conduce al cero absoluto.



Si se satisface el principio de Nernst, independientemente de cuál sea el valor de  $S_0$ , para llegar al cero necesitamos de un número infinito de operaciones como se ilustra en la figura anterior. A medida que nos vamos acercando al cero los escalones isotérmicos se van haciendo cada vez más pequeños pero se necesita una infinidad de ellos para llegar al cero.

## Consecuencias del Postulado de Nernst

$$a) \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{por Maxwell})$$

Entonces  $\Rightarrow \beta \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$

También  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$

b) Como  $c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$  y  $c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$

$$s(v, T) = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT + \phi(v)$$

Entonces

$$s(P, T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \phi(P)$$

Y  $s=0$  para  $T=0$

Nernst  $\Rightarrow \phi(\cdot)$  nulo  $\Rightarrow c_v$  y  $c_p$  tienden a cero cuando  $T$  tiende a cero.

c) Caso de sustancias magnéticas

d)

Si se hace la analogía de las variables magnéticas con las variables termodinámicas se tiene que:

$\partial W = -H dm$ ; Donde  $H$  es el campo magnético y  $dm$  es la variación de magnetización. (ver apunte del profesor)

Luego  $H \leftrightarrow P$  y  $-m \leftrightarrow v$

$$\text{Como } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

Por Nernst :

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_P \rightarrow 0 \text{ Cuando } T \rightarrow 0$$

e)  $\Delta c_p$  en cambios de fase

$fase_i \rightarrow fases_j$

Como

$$s^j - s^i = \frac{q_{ij}}{T}; s = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

Se tiene que

$$s^j - s^i = \int_0^T \frac{c_p^j - c_p^i}{T} dT = \frac{q_{ij}}{T}$$