

La fonamentació de la Termodinàmica

100 anys del tercer principi

El principi zero

Equilibri tèrmic i concepte de temperatura

"Existeix una variable d'estat intensiva, la temperatura, T , que té el mateix valor en tots els sistemes en equilibri i defineix completament l'estat intern dels mateixos"

- J.C. Maxwell (1872)
- R.H. Fowler (1931)

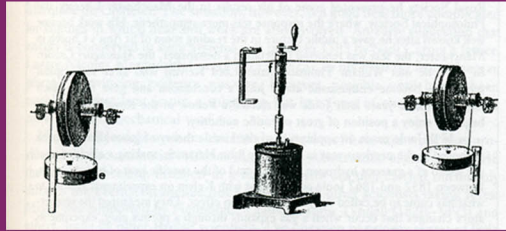
El primer principi

Llei de conservació de l'energia

"Existeix una variable d'estat extensiva, l'energia interna, U , la variació de la qual, en un sistema tancat, en repòs i en presència de lligams externs, només pot efectuar-se en forma de treball, W , i en forma de calor, Q "

$$\Delta U = Q + W$$

- R. Mayer i J. P. Joule (1842-1852)
- W. Grove i H.L.F. von Helmholtz (1846-1847)



Conversió de calor en treball. Aparell ideat per Joule per mesurar la calor generada en un líquid agitador a partir del treball fet pel pes que cau.

El segon principi

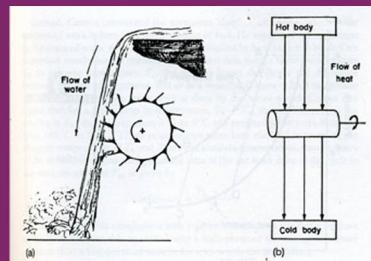
Espontaneïtat dels processos

"Existeix una variable d'estat extensiva, l'entropia, S , la variació de la qual, durant un procés infinitesimal en què es bescanvia una quantitat de calor, δq , amb el medi a una temperatura, T_{medi} , ve donada per la desigualtat de Clausius:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T_{medi}}$$

on el signe = és per a processos reversibles (d'equilibri) i el > per a processos irreversibles (espontanis)"

- S. Carnot (1824)
- R.J.E. Clausius (1850, 1854-1856)
- W. Thomson, Lord Kelvin (1851)
- M. Planck (1877)
- C. Carathéodory (1909-1925)



A l'igual que l'aigua, que cau en un molí, fa un treball fent rodar la roda, sense pèrdua d'aigua, Carnot pensava que la calor que "cau" d'un estat d'elevada a un altre de baixa temperatura, realitza un treball sense pèrdua de calor. Ara sabem, gràcies al segon principi de la Termodinàmica, que només una part de la calor que cau es converteix en treball

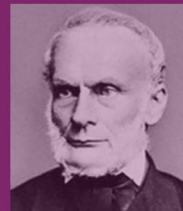
Personatges cabdals en el desenvolupament de la Termodinàmica:



N.L.S. Carnot (1796-1832)



J.P. Joule (1818-1889)



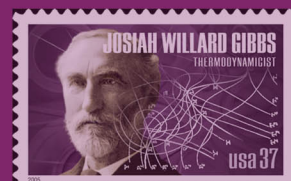
R.J.E. Clausius (1822-1888)



W. Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)



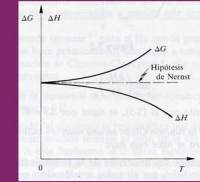
H.L.F. von Helmholtz (1821-1894)



J.W. Gibbs (1839-1903)

Formulacions del tercer principi

Teorema de la calor de Nernst (1906)



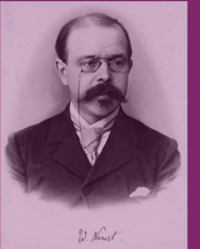
Comportament asimptòtic de DH i DG prop del zero absolut de temperatura.

"Per a qualsevol procés reversible d'un sistema complementat en equilibri intern, es verifica que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

És a dir, que la variació d'entropia per a qualsevol procés reversible s'anul·la en el zero absolut de temperatura"

- W. Nernst, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1 (1906) 1-40; Berlin Kgl. Pr. Akad. Wiss., 52 (1906), pàg. 933-940



Walther Nernst (1864-1941)

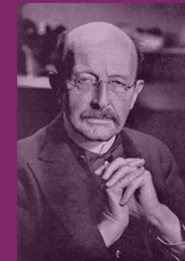
1890 Ajudant de F. W. Ostwald a la Universitat de Leipzig
 (1891-1905) Professor de fisicoquímica a la Universitat de Göttingen
 (1905-1906) Publica la primera versió del seu teorema de la calor (primer enunciat del tercer principi de la Termodinàmica)
 (1906-) Es trasllada a la Universitat de Berlin

Enunciat de Planck (1911)

"El valor de l'entropia d'una substància pura en equilibri s'anul·la en el zero absolut de temperatura: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ "

Aquest enunciat és la base de l'escala d'entropies absolutes.

- M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik (Lectures on Thermodynamics), Veit, Leipzig, 3rd. ed. (1911)



M. Planck (1858-1947)
 - (1880-1889) Estudis de termodinàmica, en especial de les dissolucions, a les universitats de Munich i Kiel.
 - (1889-) Professor de Física teòrica a la Universitat de Berlin.
 - El 1911 introdueix una nova hipòtesi per al tercer principi, basat en la formulació del teorema de la calor de Nernst, que afirma que no només la variació de l'entropia s'anul·la al zero absolut de temperatura, sinó que és la pròpia entropia la que s'anul·la per a substàncies pures.

Principi d'inaccessibilitat del zero absolut

W. Nernst (1912)

"És impossible assolir el zero absolut de temperatura mitjançant un nombre finit d'etapes" (Aquest enunciat és conseqüència del teorema de la calor de Nernst)



1920 Premi Nobel de Química en reconeixement al seu treball en Termoquímica



Franz Eugen (Sir Francis) Simon (1893-1956)
 -Estudiant de W. Nernst
 -Pioner en els treballs experimentals de baixes temperatures (Lab. Clarendon a Oxford)
 -Reformula (1927-1930) el teorema de la calor de Nernst per a tenir en compte les condicions que ha de satisfer el sistema perquè el comportament experimental a molt baixes temperatures vingui descrit pel teorema de la calor de Nernst.

Enunciat de Nernst-Simon (reformulació del teorema de la calor de Nernst)

F. E. Simon (1927-1930)

"Les diferències d'entropia desapareixen en el zero absolut de temperatura per a tots els processos reversibles entre estats d'un sistema que estigui en equilibri intern"
 L'enunciat de Planck implica el de Nernst-Simon, però al revés no és cert.

Hi haurà un quart principi de la Termodinàmica?

- Relacions de reciprocitat d'Onsager: igualtat dels coeficients fenomenològics creuats en sistemes fora de l'equilibri (règim lineal de la Termodinàmica dels processos irreversibles). (L. Onsager, 1931)
- Existència d'una temperatura màxima (1011 - 1012) K? (Rocard, 1952; Kelly, 1973; Perrot, 1998)