Esta es la traducción a la lengua castellana del original en lengua inglesa ©2003 IOP Publishing Ltd.
La Versión Oficial está disponible en J. Phys. A: Math. Gen. **36**(29) (2003) 7909–7921 doi:10.1088/0305-4470/36/29/303

Restricciones universales a la conversión del calor en trabajo que provienen del análisis del teorema de Nernst como un límite uniforme

José María Martín Olalla* y Alfredo Rey de Luna
Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla.
Ap. Correos 1065 E-41080Sevilla. Spain
(Enviado: 31 de enero del 2003; Publicado: 8 de julio del 2003)

Se analiza la relación entre el teorema de Nernst y el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio de la termodinámica. Señalamos el hecho de que el cambio de entropía tiende uniformemente a cero cuando la temperatura tiende a cero. El análisis de esta hipótesis muestra que es equivalente al hecho de que la compensación de una máquina de Carnot escala con el calor absorbido del foco caliente de forma que el teorema de Nernst puede derivarse del enunciado del segundo principio.

PACS numbers: 05.70.-a,05.70.Ce
Keywords: Primer principio, Segundo principio, Tercer principio, Fundamentos de termodinámica, Gases ideales, Máquinas de Carnot, Inaccesibilidad del cero absoluto, Calores específicos

I. INTRODUCCIÓN

La formulación clásica del enunciado de Kelvin-Planck establece que:[29, pág. 89]

> es imposible construir una máquina que trabaje de forma cíclica y no produzca otros efectos más que la elevación de un cuerpo y el enfriamiento de una fuente

Existen otras formulaciones que son esencialmente equivalentes a ésta — enunciados de Kelvin[30], Clausius[31] y Carathéodory[32]— pero, para nuestro análisis, nos referiremos a la formulación señalada arriba. Esencialmente el enunciado requiere "otra" fuente para realizar el proceso señalado.

El desarrollo del principio necesita del concepto de "fluido de trabajo", la sustancia que realiza el ciclo. Sus propiedades se eliminan normalmente del análisis puesto que el estado inicial y final del fluido coinciden y "sólo ha servido como agente para llevar a cabo cambios en sus alrededores"[29, pág. 68]. Sin embargo, el fluido *debe* ser capaz de realizar el proceso que se desea.

Mostraremos en este trabajo que una propiedad general de la materia restringe la habilidad de los fluidos de trabajo para realizar ciclos termodinámicos y, por tanto, restringe lo que el enunciado de Kelvin-Planck permite. Mostraremos que esta restricción proviene, realmente, de una interpretación adecuada del enunciado reseñado arriba.

La propiedad general de la que estamos hablando se conoce hoy en día como la tercera ley de la termodinámica. La necesidad y carácter de tal ley ha sido objeto de discusión desde el principio del siglo pasado. El estudio de algunos problemas químicos llevó a Nernst[33, 34] a descubrir su *teorema del calor* el cual establece que[34, pág. 85]:

> en las proximidades del cero absoluto *todo* proceso transcurre sin alteración de entropía

El teorema —que clásicamente no proviene del enunciado de Kelvin-Planck[35, 36]— está avalado por una ingente cantidad de datos experimentales. Hemos elegido esta antigua —aunque meritoria— versión del teorema por las razones que se verán en la sección III pero no vemos otra razón para que se haya olvidado este enunciado más que el hecho de que se refiere a propiedades de "procesos" en vez de propiedades de "sistemas" tal y como hoy en día se recoge en la literatura científica[37–41].

Nernst derivó su teorema de dos observaciones de carácter general. La primera es el llamado *principio de inaccesibilidad del cero absoluto* que señala que ningún proceso puede disminuir la temperatura de un sistema hasta el cero absoluto. El segundo es el hecho de que los calores específicos tienden a cero conforme la temperatura tiende a cero.

Debe reconocerse que Planck[29] señaló que estas observaciones debieron haber llevado a una conclusión más restrictiva: "cuando la temperatura de disminuye indefinidamente, la entropía de un cuerpo químicamente homogéneo de densidad finita se aproxima indefinidamente a un valor que es independiente de la presión, estado de agregación y de las modificaciones químicas." La formulación de Planck evita que $\Delta S \to 0$ mientras $S \to -\infty$ cuanto $T \to 0$ y expresa que el valor absoluto de la entropía está acotado en el cero absoluto.

Sin embargo, nuestro trabajo se relaciona únicamente con el análisis de ΔS puesto que sólo trata con el problema de la conversión del calor en trabajo. Este problema es invariante frente a una traslación del valor de la entropía y, por eso, la formulación de Planck está fuera de nuestro ámbito de trabajo. Lo mismo puede decirse de la anulación de los calores específicos.

La presentaciones actuales del tercer principio normalmente lo relacionan con las propiedades microscópicas de los sistemas objeto de estudio[42–46]. También se han hecho algunos esfuerzos para clarificar su significado macroscópico[47–53].

* Correo electrónico: olalla@us.es

El objetivo de este trabajo es una revisión de la descripción matemática del enunciado del teorema de Nernst señalado anteriormente así como de sus consecuencias físicas. Analizaremos observaciones macroscópicas en el rango de la física de muy bajas temperaturas. Al hacer esto no estableceremos hipótesis alguna sobre la constitución de los sistemas objeto de estudio.

Es también un objetivo de este trabajo un análisis energético de las consecuencias del teorema de Nernst. Brevemente, el motor más simple y eficiente contiene dos procesos en los que se intercambia entropía. Este tipo de procesos está restringido por el teorema de Nernst en las cercanías del cero absoluto. Probaremos que tal restricción lleva a una condición adicional que toda máquina debe satisfacer.

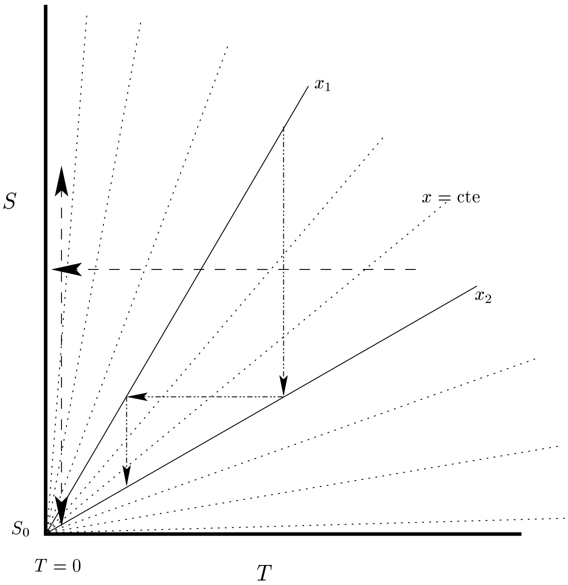

FIG. 1. Diagrama $T - S$ para el modelo (2). Se muestran líneas de iso-x. La inaccesibilidad del cero absoluto y (1) se satisfacen para valores dados de x_1 y x_2. Sin embargo, un proceso isentrópico —flecha horizontal— disminuye la temperatura del sistema en forma arbitraria. Cualquier alteración de entropía es también posible en las proximidades de $T = 0$ —flecha vertical— con tal que x cambie de forma apropiada.

II. LIMITACIONES A LA DESCRIPCIÓN DEL TEOREMA DE NERNST

La formulación clásica del teorema de Nernst establece que:[37] "el cambio de entropía asociado con cualquier proceso isotermo entre dos estados de un sistema en equilibrio interno tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero," que se expresa matemáticamente como::

$$\forall x_1 x_2 \in \mathcal{D} \quad \lim_{T\to 0^+} [S(T, x_1) - S(T, x_2)] = 0 \qquad (1)$$

donde x representa a cualquier variable mecánica como el volumen, presión , campo magnético y $\mathcal{D} \subseteq \mathbb{R}$ es su dominio de definición.[**?**]

Landau y Lifshitz[38] mostraron la importancia de mantener x_1, x_2 fijas en (1). De otra forma, dicen, si, por ejemplo, x_1 tiende a infinito el teorema puede no ser válido. En general puede decirse que la descripción del teorema funciona bien mientras que los valores de x están fijos pero entra en contradicciones si se analizan límites dobles como $T \to 0$ y $x \to \infty$.

Un ejemplo académico de este problema lo proporciona el siguiente modelo:

$$S(T, x) = S_0 + \chi T x^g \Longrightarrow S(T, x_1) - S(T, x_2) = \chi T (x_1^g - x_2^g) \qquad (2)$$

con $x \in \mathbb{R}^+$. En esta expresión χ es una constante positiva que provee las dimensiones apropiadas. Obsérvese que (2) satisface (1) pero el límite doble $T \to 0, x \to \infty$ depende del camino por el que se recorre. La figura 1 muestra un diagrama $T - S$ para este modelo.

El modelo no satisface el principio de inaccesibilidad del cero absoluto. Primero, es cierto que para unos valores fijos de x_1 y x_2 el cero absoluto sí es inaccesible[41]; esta proposición es equivalente a (1). Sin embargo no hay necesidad de hacer esto si lo que se desea es acceder al cero absoluto; y no es menos cierto que un cualquier proceso isentrópico no tiene fin puesto que —si $g > 0$— al aumentar indefinidamente el parámetro mecánico se disminuye indefinidamente la temperatura del sistema en un único paso a través de $Tx^g =$ cte. La "inaccesibilidad" de la isoterma cero sería una cuestión de limitaciones prácticas —cómo conseguir un x infinito— en vez de una restricción expuesta por una ley de la naturaleza —estrictamente, el cero absoluto es accesible de forma asintótica.—

Finalmente, el modelo tampoco satisface la palabras de Nernst —véase la sección I.— No importa cuan cerca estemos del cero absoluto, *cualquier alteración* de la entropía es posible con tal que la variable mecánica aumente suficientemente.

El gas ideal se comporta de forma similar a este modelo. Una descripción clásica de las partículas lleva a una entropía que sin límite inferior y que no satisface el teorema de Nernst. Por el contrario, una descripción cuántica del problema lleva[38, 43, 46] a (2) donde x es el volumen y $g = 2/3$ para fermiones. Un análisis profundo del modelo muestra que la elección de una descripción cuántica o clásica está regida por la condición[38, 42]:

$$\frac{V}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \gg 1$$

conocida como "límite clásico." Aquí N es el número de partículas, $\hbar$ es la constante de Dirac, m es la masa de las partículas y k la constante de Boltzmann. Así, la competencia entre $T \to 0$ y $V \to \infty$ es, de nuevo, crucial. Probablemente estas contradicciones sólo reflejan el hecho de que las interacciones son necesarias en las cercanías del cero absoluto y modelos microscópicos ideales pueden no representar fielmente los datos experimentales sobre sistemas macroscópicos[42].

Hemos mostrado que un modelo que satisfaga (1) —la descripción clásica del teorema de Nernst— no conduce a la inaccesibilidad del cero absoluto. Aún peor no se ajusta a las palabras de Nernst. Nuevas hipótesis son necesarias para una descripción matemática precisa y completa de las leyes empíricas observadas a muy bajas temperaturas.

III. EL TEOREMA DE NERNST COMO UN LÍMITE UNIFORME

La descripción matemática del teorema de Nernst expuesta en la sección I mejora notablemente considerando la siguiente hipótesis I: *el cambio isotermo de entropía tiende* uniformemente *a cero cuando la temperatura tiende a cero*:

$$\forall\epsilon > 0 \quad \exists\delta(\epsilon) > 0 : \, T < \delta \Rightarrow |S(T, x_1) - S(T, x_2)| < \epsilon \tag{3}$$

La clave de la "convergencia uniforme" es[54, 55] que el *mismo* $\delta(\epsilon)$ sirve *para cualquier* x_1, x_2 que pertenezcan a $\mathcal{D}$. Es inmediato que (3) satisface el enunciado puesto en la sección I. Mostraremos que es la mejor forma de expresar matemáticamente la proposición de Nernst.

Nótese que, clásicamente, el teorema de Nernst restringe la dependencia funcional del cambio isotermo de entropía $\Delta S = S(T, x_2) - S(T, x_1)$ en T de forma que converge a cero en el cero absoluto. La condición de "uniformidad" que aquí introducimos, significa esencialmente que ninguna valor de x puede comprometer esta convergencia. Es decir, no es posible una divergencia accidental debida a un valor particular de x en las cercanías del cero absoluto. En este sentido, el teorema de Nernst también restringe la dependencia funcional de $\Delta S(T, x)$ en x.

III.0.0.1. El papel de x: Si la hipótesis se toma en consideración la variable mecánica no desempeña ningún papel en la descripción de problema. Esta es una consecuencia primaria de la convergencia uniforme puesto que dado ϵ entonces δ es sólo una propiedad del sistema objeto de estudio sin considerar los valores de x. El lector debe notar que éste es uno de los puntos claves de la formulación del teorema como ley natural que no dependa de la configuración de sistema objeto de estudio.

En la descripción clásica del teorema (1) δ es una función ϵ, x_1, x_2 de forma que la variable mecánica sí desempeña un papel. Este papel normalmente no se considera en el problema pero es de gran importancia a la hora de considerar, por ejemplo, límites dobles.

III.0.0.2. Existencia de regiones inaccesibles en un diagrama $T-S$: La ecuación (3) asegura que $S(T, x_1) - S(T, x_2)$ está acotada en las cercanías del cero absoluto de forma que tiene un supremo:

$$\sigma(T) = \sup_{x\in\mathcal{D}} \{S(T, x_1) - S(T, x_2)\} \tag{4}$$

La función σ existe y es monótona creciente por lo menos en las cercanías de $T = 0$. La función depende de las propiedades termofísicas del sistema objeto de estudio. Lo que sigue describe las propiedades más relevantes de esta función en estas cercanías.

Consideremos un sistema que satisface la hipótesis I cuyo estado de equilibrio esté definido por una temperatura y un valor del parámetro mecánico. La entropía del sistema vale $S(T, x)$. Auméntese la entropía del sistema de forma isoterma; la existencia de σ asegura que la entropía final no puede exceder de $S(T, x) + \sigma$. El mismo argumento sirve para una disminución de entropía. Por lo tanto, $S(T, x)$ es una función de x con cota superior en inferior para una temperatura dada, y existen las siguientes funciones:

$$S_{max}(T) = \sup_{x\in\mathcal{D}}\{S(T, x)\}; \quad S_{min}(T) = \inf_{x\in\mathcal{D}}\{S(T, x)\} \tag{5}$$

Como la condición de estabilidad $(\partial S/\partial T)_x > 0$ es válida en las cercanías de $T = 0$ —excepto quizá en $T = 0$— las funciones anteriores son crecientes en T de forma que estados del tipo $\{T, S > S_{max}(T)\}$ y $\{T, S < S_{min}(T)\}$ no pueden existir. Así, los estados de equilibrio no llenan el plano $T - S$ y dos fronteras aparecen si se cumple el teorema de Nernst como una condición uniforme.

Con más detalle podría decirse que uno de los grandes objetivos del tercer principio de la termodinámica es asegurar que la entropía tiene un único valor en la isoterma cero[37]. En la formulación clásica del teorema, se excluyen los puntos del tipo $\{T = 0, S \neq S_0\}$[37, Figura 23.5] en un diagrama $T - S$ (estos puntos se representan por el símbolo $\times$ en la figura 2). Desde un punto de vista físico "cuando un punto es excluido debemos demandar lo mismo en una pequeña región alrededor del punto"[32][56, pág. 236].[?] Por el contrario si una cercanía de $\{T = 0, S \neq S_0\}$ pudiera alcanzarse la exclusión de estos puntos —aislados— sería enteramente ficticia.

Así, el diagrama $T - S$ (véase la figura 2) consiste en una región I de valores permitidos de $\{T, S\}$, y la región II, prohibida. La existencia de esta región prohibida es una consecuencia de la hipótesis I. Las fronteras —que pueden o no ser accesibles— no coinciden con el eje $T = 0$. En la figura 2 y en la discusión precedente hemos hecho uso de la hipótesis de Planck por claridad. El argumento también vale si la entropía S_0 tiende a $-\infty$ mientras que, simultáneamente, ΔS tiende a cero.

El siguiente punto es conocido, sin embargo la hipótesis I enriquece y clarifica su significado.

III.0.0.3. Procesos que terminan (enunciado de inaccesibilidad): Consideremos un proceso isentrópico $S = \Sigma_0$ que empieza a una temperatura tal que $S_{min} < \Sigma_0 < S_{max}$. El proceso continua hasta una temperatura T_1 definida por $S_{max}(T_1) = \Sigma_0$. Esta temperatura no es cero.

Aquí, podemos disminuir la entropía del sistema

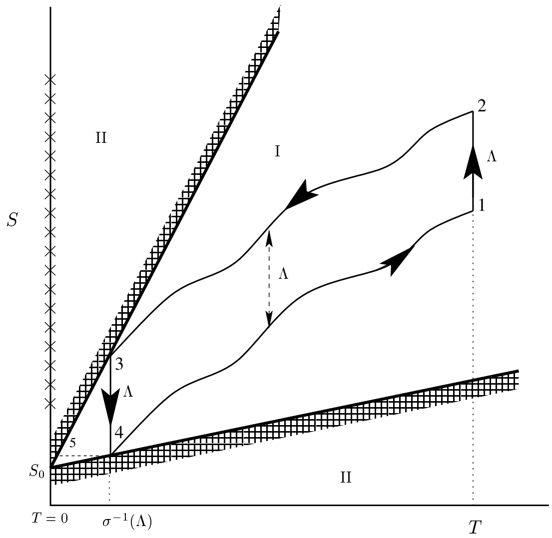

FIG. 2. El diagrama $T - S$ y el teorema de Nernst. El símbolo $\times$ representa los puntos excluido clásicamente por el teorema[37, Figura 23.5]. Un análisis más pausado del teorema revela que existe una región I cuyos puntos representan estados de equilibrio, y una región II que no lo hace. El ciclo 1-2-3-4-1 es una máquina constituida por dos isotermas 1-2 y 3-4 y dos procesos 2-3 y 4-1 que difieren en un transporte paralelo de entropía $S' = S + \Lambda$. El área 1-2-3-4-1 es igual a $\Lambda[T - \sigma^{-1}(\Lambda)]$ como en una máquina de Carnot. La figura sirve incluso si $S_0 \to -\infty$ mientras que $\Delta S \to 0$

isotérmicamente hasta que la condición $\Sigma_1 = \Sigma_0 - \sigma(T_1) = S_{min}(T_1)$ se alcance. En este punto, un nuevo proceso isentrópico enfría el sistema hasta T_2 definida por $S_{max}(T_2) = \Sigma_1$.

El proceso en escalera sin fin que lleva al cero absoluto ha quedado definido.

III.0.0.4. Anulación de los coeficientes de expansión térmica Los coeficientes de expansión térmica se relacionan con la derivada $(\partial S/\partial x)_T$ a través de relaciones de Maxwell[37]. De (3) se deriva la anulación de estas derivadas puesto que:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \lim_{T\to 0}\lim_{x'\to x}\frac{S(T,x') - S(T,x)}{x' - x} \qquad \forall x \in \mathcal{D}$$

Si el límite doble existe, puede calcularse en el orden que se desee. Tomando primero el límite en T e invocando (3) se tiene, necesariamente que[37]:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0 \qquad \forall x \in \mathcal{D} \tag{6}$$

Debe destacarse que las propiedades c y d son hechos físicos ampliamente confirmados por la experiencia[34, 37], al contrario que las proposiciones a y b que son de carácter matemático. Estos hechos físicos son los que dan soporte a la hipótesis. Sin embargo, la más importante de las consecuencias de esta hipótesis tiene que ver con el problema de la conversión del calor en trabajo y será explicada con detalle en la siguiente sección.

IV. EL TEOREMA DE NERNST Y LA PRODUCCIÓN DE TRABAJO

En la sección precedente hemos mostrado que el teorema de Nernst fuerza la existencia de regiones prohibidas en el plano $T - S$. Ahora derivaremos consecuencias teniendo en cuenta que la condición de uniformidad introducida en la sección anterior hace que x no desempeñe papel en el problema.

Consideramos la siguiente cuestión: queremos construir un motor que produzca un trabajo mecánico W usando un fluido de trabajo dado y que extraiga una cantidad de calor dada de un foco térmico de temperatura también dada; *¿cuál es la mínima cantidad de calor que ha de depositarse en el foco frío?*[**?**]

La lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck sólo precisa que el calor cedido al foco frío —en adelante "compensación"— debe ser no nulo $Q' \neq 0$. Parece que en lo que se refiere a este enunciado un valor de Q' despreciable es válido. Así, $Q'_{min} = 0^+$ —i.e. arbitrariamente próximo a cero pero mayor que cero.— Esta respuesta es independiente de Q, T y del fluido de trabajo y proviene del hecho de que se tiene la impresión de que un ciclo de Carnot puede situarse libremente dentro de un diagrama $T - S$ puesto que no hay más restricción más que $Q' \neq 0$.

Una máquina que tuviera $Q'_{min} = 0^+$ daría un rendimiento $\eta = W/Q$ tan próximo a la unidad como se quiera. Nunca se ha construido una máquina tan eficiente, ahora mostraremos que esto se debe a limitaciones fundamentales de la materia, con independencia de las limitaciones de índole práctico que pudieran surgir.

Como regla general, σ (4) es no nula para temperaturas no nulas y de (3) y (4) se obtiene:

$$\forall \epsilon > 0 \quad \exists \delta(\epsilon) > 0 : \quad T < \delta \Longrightarrow \sigma(T) < \epsilon \tag{7}$$

Es decir, $\lim_{T\to 0^+}\sigma(T) = 0$.

En (7) no hay ninguna necesidad de colocar los símbolos de valores absolutos puesto que T y σ son cantidades positivas. De (7) y del argumento precedente se deduce inmediatamente la existencia de la función inversa $\sigma^{-1}(\Lambda)$. De hecho, la función inversa no es más que una representación adecuada del parámetro $\delta(\epsilon)$. La función inversa señala la temperatura a la que la anchura en entropía de los estados accesibles es, justamente, Λ. Esta temperatura depende de las propiedades termofísicas del sistema objeto de estudio.

Consideremos entonces la pregunta señalada al principio de esta sección pero consideremos ahora se cumplen el enunciado de Kelvin-Planck y el teorema de Nernst tal y como se expuso en la sección I. Por tanto, las restricciones expuestas en la sección III, y mostradas en la figura 2, son válidas. El fluido de trabajo realiza un ciclo en el que extrae una cantidad de entropía $\Lambda = Q/T$ de la fuente caliente. Para ello es necesario que $\Lambda < \sigma(T)$.

Esta entropía debe devolverse en el foco frío que recibiría una cantidad de calor Q'. Para alcanzar el máximo rendimiento, la temperatura de este foco debe

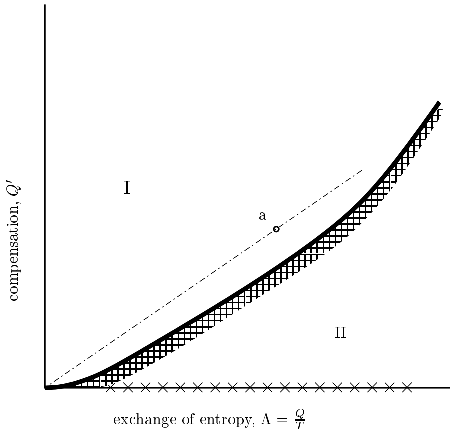

FIG. 3. Diagrama $\Lambda - Q'$ para una sustancia de trabajo. Un punto de la región I, pro ejemplo a, representa un conjunto de máquinas que depositan todas ellas la misma cantidad de calor Q' en el foco frío, e intercambian la misma cantidad de entropía entre el foco caliente y el frío. La línea gruesa —que depende del fluido de trabajo— representa (8) y tiende a $\{0, 0\}$ con pendiente cero. Para un fluido de trabajo, es imposible construir una máquina que se sitúe en la región II. El símbolo $\times$ representa la restricción expuesta por el enunciado de Kelvin-Planck en su lectura clásica.

ser la menor de las posibles capaces de intercambiar esta cantidad de entropía con este fluido de trabajo. Siguiendo los argumentos expuestos en los párrafos anteriores se deduce que esta temperatura mínima viene dada por $\sigma^{-1}(\Lambda)$ que es una propiedad del fluido objeto de estudio. Por tanto,

$$\forall Q \neq 0, T \neq 0 : \frac{Q}{T} = \Lambda < \sigma(T)$$
$$\Longrightarrow \exists \sigma^{-1}(\Lambda) : Q' \geq \Lambda \times \sigma^{-1}(\Lambda) = Q'_{min} \qquad (8)$$

Esta máquina se representa en la figura 2 por el ciclo $1-2-3-4-1$ constituido por dos isotermas y dos procesos en los que se produce un transporte paralelo de entropía; los intercambios de energía y entropía en $2-3$ se cancelan con los de $4-1$ de forma que las fuentes involucradas en estos procesos no desempeñan ningún papel en el problema.[**?**] El trabajo producido es igual a $W_{max} = \Lambda \times \left[T - \sigma^{-1}(\Lambda)\right]$.

El valor de Q'_{min} es una función de los parámetros del problema: Q, T y el fluido de trabajo que entra a través de σ^{-1}. Además la compensación mínima es sólo función del intercambio de entropía Λ.

Aunque el valor de Q'_{min} depende, para cada situación, de las propiedades del fluido de trabajo, es un hecho muy destacable que, como regla general, Q'_{min} no puede ser una cantidad arbitrariamente próxima a cero para un Λ dado puesto que, según el teorema de Nernst, σ^{-1} tampoco lo es (véase la figura 2).

El carácter universal de (8) permite dibujar un diagrama $\Lambda - Q'$ (véase la figura 3). Obsérvese que en el contexto de la lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck este diagrama no tendría más restricción que la exclusión de los puntos $\{\Lambda \neq 0, Q' = 0\}$, que son destacados en la figura por el símbolo $\times$. Pero si ahora tenemos en cuenta el teorema de Nernst es evidente que puntos del tipo $\{\Lambda, Q' < Q'_{min}(\Lambda)\}$ tampoco son posibles. Estos puntos definen una región cuya frontera viene dada por (8); la analogía entre las regiones I y II y la frontera dibujadas en la figura 2 con aquellas de la figura 3 es inmediata. Del teorema de Nernst se deduce fácilmente que Q'_{min} tiende a cero con pendiente cero cuando Λ tiende a cero. Resumiendo el significado de la figura 3 debe destacarse que el teorema de Nernst excluye una región alrededor de los puntos realmente excluidos por la lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck. Esto está de acuerdo con las palabras de Carathéodory expuestas en la sección III.

El límite $\Lambda \to 0^+$ es la única forma de conseguir $Q'_{min} \to 0^+$. En este caso, y tomando T como una constante acotada, es claro que Q también tiende a cero y, como consecuencia, también el trabajo. Por tanto:

$$Q' \to 0^+ \Longrightarrow W \to 0^+ \qquad (9)$$

Esta proposición contiene la esencia del teorema de Nernst. Su significado más dramático se observa mejor si se nota que $Q' \to 0^+$ y $\eta \to 1^-$ son equivalentes. Señala por tanto que *conforme se consigue la máquina más eficiente, la producción de trabajo va disminuyendo hasta cero.*

Debe destacarse una vez más que en la discusión precedente x no desempeña ningún papel y en este sentido las restricciones de la figura 3 y (9) son *universales*. Este hecho proviene de la uniformidad. Si, al contrario, el teorema de Nernst se lee como un simple límite —sin el requerimiento de uniformidad— entonces (9) y la figura 3 son sólo válidas para transiciones entre dos valores dados de x —véase [37, Figura 23.9][51].— Por lo tanto, (1) no conduce a ninguna restricción real ya que la frontera de la figura 3 puede situarse tan próxima a la restricción expuesta por la lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck con tal de que se consideren valores apropiados de x_1 y x_2. Así, la mejora del rendimiento de cualquier máquina sería una cuestión de limitaciones prácticas si (1) fuera valida.[**?**]

V. EL TEOREMA DE NERNST Y EL ENUNCIADO DEL SEGUNDO PRINCIPIO

La sección IV muestra claramente que el teorema de Nernst restringe la conversión del calor en trabajo en una forma que es independiente de la configuración mecánica del sistema. Es deseable un enlace entre el enunciado del segundo principio y el teorema.

Uno de los resultados más importantes de la sección IV es el importante papel que desempeña Q', la compensación, en el problema de la conversión del calor en trabajo. Su importancia proviene del hecho de que su valor mínimo viene dado por una expresión universal (8).

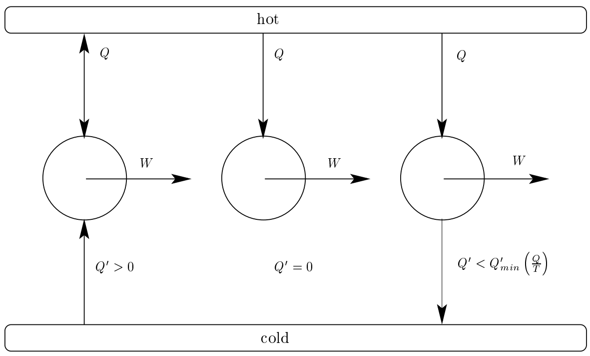

FIG. 4. La secuencia de enunciados del segundo principio. El lector debe reconocer las restricciones sobre la compensación que provienen de la violación de los diferentes enunciados. De izquierda a derecha, una violación del enunciado de Kelvin, una violación de la lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck, y una violación de una lectura más razonada de este enunciado y que incluye el teorema de Nernst. En este último caso Q'_{min} viene dado por (8).

Desde un punto de vista estrictamente histórico el papel del foco frío has sido la clave de los enunciados del segundo principio. Así, el primer enunciado —debido a Kelvin[30],— expresa que es imposible construir una máquina que, a la vez, produzca trabajo y enfríe la más fría de las fuentes disponibles, sin importar qué ocurra con otras fuentes —más calientes— (véase la figura 4).

Planck simplificó el enunciado al notar que es imposible construir una máquina que produzca trabajo enfriando sólo una fuente[29]. En este sentido, una fuente más fría debe calentarse en una cierta cantidad —compensación— (véase la figura 4). Sin embargo, como no incluyó ninguna condición sobre el "tamaño" de la compensación, se espera que pueda ser tan pequeña como sea posible: esta es la lectura "clásica" del enunciado de Kelvin-Planck que se ha mantenido desde su formulación por Planck.

Pero además, si el teorema de Nernst entra en consideración a través de la hipótesis I, se obtiene la última restricción del problema: una compensación mínima queda determinada por las propiedades de la sustancia de trabajo y el intercambio de entropía (véase (8) y la figura 4): *si se quiere transformar una cantidad finita de calor en trabajo hay que pagar, efectivamente, un impuesto —una compensación— es decir el impuesto no puede hacerse indefinidamente pequeño por voluntad del experimentador.*[**?**] El texto con énfasis es un enunciado informal de (9).

El lector debe notar que, de hecho, (9) es algo más que el simple enunciado del teorema de Nernst puesto que incide sobre el problema del enunciado de Kelvin-Planck. Es el dintel que corona el leitmotiv de los principios de la termodinámica al señalar la última restricción sobre la compensación. Si esta relación se describiera en forma negativa nos encontraríamos con algo muy parecido a un enunciado del segundo principio: *prohibe la producción de un trabajo* finito *sin una compensación* finita.

VI. DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK AL TEOREMA DE NERNST

Las secciones anteriores han analizado el teorema de Nernst a través de la hipótesis I poniendo de manifiesto su relación con el problema de la conversión del calor en trabajo. Ahora deseamos realizar el viaje contrario: comenzando por el enunciado de Kelvin-Planck, ¿bajo qué circunstancias se obtiene la hipótesis I?

En nuestra opinión puede decirse que la lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck es "cruda" en el sentido de que la causa —el calor absorbido por de la fuente caliente— y el efecto inevitable —la compensación mínima— se han considerado desacopladas desde los comienzos de la termodinámica. Una lectura más razonada del enunciado del segundo principio debió haber concluido que debe existir un cierto acoplamiento entre W_{max} o Q_{min} y Q puesto que sólo una cantidad inifinitesimalmente pequeña de Q puede dar lugar a una compensación infinitesimalmente pequeña. Ahora señalaremos que esta hipótesis —hipótesis II— es suficiente para el teorema de Nernst:

> *la compensación de una máquina de Carnot tiende a cero* sólo si *el calor absorbido del foco caliente tiende a cero*

La importancia de la hipótesis vendrá dada por las conclusiones que se deriven de ella pero, antes de nada el lector no debe tomarla como una hipótesis adicional al enunciado de Kelvin-Planck puesto que está incluida, implícitamente, en las palabras del enunciado. La clave de la cuestión es la palabra "efectos" que aparece en el enunciado. Se puede conseguir explícitamente la hipótesis II si se sustituye esta palabra por "efectos finitos" de forma que todo calor absorbido "finito" conduzca, necesariamente, a una compensación "finita". Sin embargo ha de entenderse que todo "efecto" es, por definición, "finito" y por tanto está modificación es un pleonasmo incompatible con la descripción en palabras de una ley de la naturaleza.

El hecho de que la hipótesis II conduzca el teorema de Nernst es, sorprendentemente, elemental. Téngase en cuenta que la compensación de una máquina equivale a $Q' = T' \times \Lambda$ donde T' es la temperatura del foco frío y Λ la entropía intercambiada. Esta expresión puede hacerse cero (1) si T' tiende a cero, con independencia de lo que haga Λ, o (2) si Λ tiende a cero con independencia de lo que haga T'. La hipótesis excluye la opción (1), es decir excluye cualquier cambio de entropía en las cercanías del cero absoluto. Por tanto, el teorema de Nernst, tal y como se enunció en la sección I y se analizó en la sección III queda demostrado.

Se concluye entonces que las hipótesis I y II son proposiciones equivalentes de forma que el teorema de Nernst proviene, en última instancia, de una lectura razonada del enunciado de Kelvin-Planck a través de la hipótesis II.[**?**] Esta proposición es válida, al menos en tanto que nos refiramos a sistemas capaces de convertir calor en trabajo.

VII. DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

En 1909 Carathéodory[32], siguiendo una sugerencia de Born, consiguió traducir los enunciados clásicos del segundo principio —que hablan del problema de la conversión del calor en trabajo— en un enunciado que habla de las propiedades de un sistema aislado. Este trabajo presenta el camino contrario para el teorema de Nernst. Se ha supuesto que el teorema expresa propiedades de los sistemas en las cercanías de $T \to 0$; el estudio que aquí presentamos (véase la sección IV, especialmente (8) y (9)) relaciona el teorema con el problema de la producción de trabajo. Estaría expresando una propiedad universal que debe satisfacer toda motor térmico.

El lector puede preguntarse qué hipótesis hacen al teorema de Nernst independiente del enunciado de Kelvin-Planck y cuáles no. El objetivo del segundo principio es restringir la producción continua de trabajo señalando una asimetría fundamental: el trabajo puede disiparse en forma de calor pero lo contrario no. Este objetivo se manifiesta en un enunciado que expresa, en palabras, una restricción. Lo que hemos mostrado en este trabajo es que el grado de restricción importa y tiene influencia en las propiedades de los sistemas. La lectura clásica del enunciado de Kelvin-Planck asume sólo que la compensación es non nula. Con esta lectura, las propiedades de los sistemas en las cercanías de $T = 0$ tiene que venir expresadas por una ley adicional e independiente. Sin embargo, una lectura más razonada, a través de la hipótesis II presentada en la sección VI conduce a alguna de estas propiedades: la inaccesibilidad del cero absoluto y la anulación de los coeficientes de expansión térmicos. Sin embargo, señalamos de nuevo que la formulación es insensible a la cuestión de si los calores específicos se anulan o no en el cero absoluto.

La nueva lectura del enunciado evita el embarazoso hecho de que W debe diferir de Q —la cuestión es ¿en qué cantidad deben diferir?— señalando que deben hacerlo en una cantidad mensurable que depende de la sustancia de trabajo la cual también desempeña un papel en el problema. Las palabras de Carathéodory citadas en la sección III vuelven a dar en el clavo: si la condición $W = Q$ ha de excluirse, $W = Q^-$ también debió haberse excluido.[**?**]

Una excepción a las hipótesis aquí presentadas resultaría en un fallo de las consecuencias b y c expuestas en la sección la sección III es decir: (i) una experiencia que permitiera aumentar $1/T$ indefinidamente, (ii) una experiencia que permitiera disminuir la entropía de forma indefinida, o (iii) una sustancia cuyos coeficientes de expansión térmica no se anulasen en el cero absoluto.[**?**]

Esta fuera del ámbito de este trabajo describir las relevancia microscópica de nuestras hipótesis, es decir determinar qué tipo de hamiltonianos —interacciones— conducen a una entropía que se desvanece uniformemente en $T = 0$ así como las propiedades de simetrías de estos hamiltonianos. Modelos reconocidos —especialmente gases ideales— no satisfacen estas hipótesis. Sin embargo, el lector no debe concluir que esto sea una "excepción" a las hipótesis puesto que éstas sólo se fundamentan en datos experimentales macroscópicos y no en el análisis de modelos.

La relación entre modelos no interaccionantes y el teorema de Nernst ha sido sugerida recientemente[42, 45] y parece inevitable la presencia de interacciones en las cercanías del cero absoluto. Esta sugerencia proviene del análisis del modelos de espines independientes que no satisface el teorema de Nernst puesto que su estado fundamental es degenerado. Sin embargo, este tipo de sistemas no se presenta en la naturaleza puesto que los sólidos reales exhiben ordenación y correlación de espines a temperaturas suficientemente bajas. La ordenación resultante —usualmente una nueva fase ferromagnética o antiferromagnética— sí satisface el teorema.

Un análisis similar vale para sistemas de partículas. El lector debe notar que el gas ideal clásico permite imaginar procesos del tipo (i) y (ii), además no satisface (iii) en contradicción con el teorema de Nernst. Por su parte, el gas ideal cuántico[38] dan coeficientes de expansión térmica nulos en el cero absoluto, y excluyen experiencias del tipo (ii) puesto que la entropía está acotada. Sin embargo aún permiten experiencias del tipo (i) que no ocurren en la naturaleza y que violan en significado del teorema de Nernst. Por supuesto en sistemas reales la "ordenación" está siempre presente y la formación de fases condensadas parece inevitable.

Es muy posible por tanto que modelos no interaccionantes —sean cinéticos, magnéticos o de cualquier otra índole— no describen de forma precisa las propiedades de los sistemas *reales* a temperaturas suficientemente bajas puesto que las interacciones no pueden ser despreciadas en este caso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean mostrar su gratitud para con D. José Antonio Pérez Gómez por las largas discusiones mantenidas y, especialmente, por iluminarlas con el concepto de convergencia uniforme. También agradecen a Dña. Pilar Núñez su amable búsqueda de registros bibliográficos antiguos. Este trabajo has sido financiado por el *Ministerio de Ciencia y Tecnología* de España bajo el proyecto BFM2002-02237.

[29] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Longmans, 1927).

[30] W. Thomson, Trans. Roy. Soc. Edinb. **20**, 261 (1853).

[31] R. Clausius, Ann. Phys. Lpz. **xciii**, 481 (1854).

[32] C. Carathéodory, Mathematischen Annalen **67**, 355 (1909).

[33] W. Nernst, Nach. kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1** (1906).

[34] W. Nernst, *The New Heat Theorem: Its Foundations in Theory and Experimental* (Dover, 1924).

[35] A. Einstein, in *La structure de la matière* (Gauthiers-Villars, 1921), Rapports et discussion du Conseil de Solvay (1913), pp. 294–295.

[36] P. Epstein, *A Textbook of Thermodynamics* (John Wiley and Sons, 1937).

[37] J. Kestin, *A course in Thermodynamics*, vol. II (Blaisdell Pub. Co., 1968).

[38] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, 1968).

[39] P. Landsberg, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Oxford Univ. Press, 1978), ISBN 0-19-851142-6.

[40] R. Baierlein, *Thermal Physics* (Cambridge University Press, 1999), ISBN 0-521-65838-1.

[41] M. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (McGraw-Hill, 1968).

[42] R. Balian, *From microphysics to macrophysics* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), ISBN 0-387-53266-8.

[43] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Willey and Sons, 1987), ISBN 0-471-85913-3.

[44] S. Mafé and J. de la Rubia, American Journal of Physics **66**, 277 (1998).

[45] C. Rose-Innes, American Journal of Physics **67**, 27 (1999).

[46] J. Wu and A. Widom, Physical Review E **57**, 5178 (1998).

[47] G. Falk, Physical Review **115**, 249 (1959).

[48] Z. Yan and J. Chen, Journal of Physics A: Math. Gen. **21**, 707 (1988).

[49] P. Landsberg, Journal of Physics A: Math. Gen. **22**, 139 (1989).

[50] I. Oppenheim, Journal of Physics A: Math. Gen. **22**, 143 (1989).

[51] R. Liboff, Physics Essays **7**, 95 (1994).

[52] P. Landsberg, American Journal of Physics **65**, 269 (1997).

[53] F. Belgiorno, Journal of Physics A: Math. Gen. (2003), physics/0210037.

[54] D. Jones, *Funciones Generalizadas* (Urmo, Bilbao, 1972).

[55] D. Jones, *The theory of generalised functions* (Cambridge University Press, 1982), ISBN 0521237238.

[56] J. Kestin, ed., *The Second Law of Thermodynamics*, vol. 5 of *Benchmark Papers on Energy* (Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., 1976).

[29] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Longmans, 1927).

[30] W. Thomson, Trans. Roy. Soc. Edinb. **20**, 261 (1853).

[31] R. Clausius, Ann. Phys. Lpz. **xciii**, 481 (1854).

[32] C. Carathéodory, Mathematischen Annalen **67**, 355 (1909).

[33] W. Nernst, Nach. kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1** (1906).

[34] W. Nernst, *The New Heat Theorem: Its Foundations in Theory and Experimental* (Dover, 1924).

[35] A. Einstein, in *La structure de la matière* (Gauthiers-Villars, 1921), Rapports et discussion du Conseil de Solvay (1913), pp. 294–295.

[36] P. Epstein, *A Textbook of Thermodynamics* (John Wiley and Sons, 1937).

[37] J. Kestin, *A course in Thermodynamics*, vol. II (Blaisdell Pub. Co., 1968).

[38] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, 1968).

[39] P. Landsberg, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Oxford Univ. Press, 1978), ISBN 0-19-851142-6.

[40] R. Baierlein, *Thermal Physics* (Cambridge University Press, 1999), ISBN 0-521-65838-1.

[41] M. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (McGraw-Hill, 1968).

[42] R. Balian, *From microphysics to macrophysics* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), ISBN 0-387-53266-8.

[43] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Willey and Sons, 1987), ISBN 0-471-85913-3.

[44] S. Mafé and J. de la Rubia, American Journal of Physics **66**, 277 (1998).

[45] C. Rose-Innes, American Journal of Physics **67**, 27 (1999).

[46] J. Wu and A. Widom, Physical Review E **57**, 5178 (1998).

[47] G. Falk, Physical Review **115**, 249 (1959).

[48] Z. Yan and J. Chen, Journal of Physics A: Math. Gen. **21**, 707 (1988).

[49] P. Landsberg, Journal of Physics A: Math. Gen. **22**, 139 (1989).

[50] I. Oppenheim, Journal of Physics A: Math. Gen. **22**, 143 (1989).

[51] R. Liboff, Physics Essays **7**, 95 (1994).

[52] P. Landsberg, American Journal of Physics **65**, 269 (1997).

[53] F. Belgiorno, Journal of Physics A: Math. Gen. (2003), physics/0210037.

[54] D. Jones, *Funciones Generalizadas* (Urmo, Bilbao, 1972).

[55] D. Jones, *The theory of generalised functions* (Cambridge University Press, 1982), ISBN 0521237238.

[56] J. Kestin, ed., *The Second Law of Thermodynamics*, vol. 5 of *Benchmark Papers on Energy* (Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., 1976).