Versión inicial de un artículo enviado a *Modern Physics Letters A* ©2024 *World Scientific Publishing*
La Versión Oficial estará disponible en doi:10.1142/S0217732324750038 artículo número 2475003 (3 páginas)

Una refutación concisa de una demostración breve de la equivalencia entre el teorema de Nernst y el enunciado del calor específico del tercer principio

José María Martín Olalla

Universidad de Sevilla,
Facultad de Física,
Departamento de Física de la Materia Condensada,
ES41012 Sevilla,
*Spain**

Se analiza la conexión entre el enfriamiento adiabático y la ordenación isoterma para refutar la demostración de la equivalencia del teorema de Nernst y el enunciado de la capacidad calorífica del tercer principio de la termodinámica presentado por Su y Chen.

```
File: mainInitialEs.tex
Encoding: utf8
Words in text: 590
Words in headers: 26
Words outside text (captions, etc.): 47
Number of headers: 3
Number of floats/tables/figures: 1
Number of math inlines: 42
Number of math displayed: 2
Subcounts:
  text+headers+captions (#headers/#floats/#inlines/#displayed)
  568+25+47 (2/1/42/2) _top_
  22+1+0 (1/0/0/0) Section: Declaraciones
```

PACS numbers: 05.70.-a; 65; 65.40.Ba; 65.60.7a; 82.60.-d
Keywords: calor específico; enunciado de inaccesibilidad; enunciado de Planck

Recientemente Su and Chen[1] abordaron la relación entre el teorema de Nernst y la anulación de los calores específico y presentaron una "demostración concisa" de su equivalencia. Este asunto ya había generado una cierta confusión anteriormente.[2; 3; 4; 5; 6] En termodinámica clásica el teorema de Nernst señala que «el cambio isotermo de entropía $(\Delta S)_T$ tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero». Se deduce de indicios obtenidos a partir del equilibrio químico, el equilibrio de fases y la anulación de los coeficientes de expansión térmica. Formalmente el teorema establece la anulación de $(\partial S/\partial X)_t = (\partial Y/\partial T)_X = (\partial^2 A/\partial T\partial X)$ cuando la temperatura se anula. Aquí X, Y son parámetros mecánicos adecuados tales como presión/volumen o campo magnético/magnetización; y A es el potencial termodinámico apropiado tal y como al energía libre o la entalpía libre.

La anulación de los calores específicos es otro indicio en sí mismo. Se refiere a que la susceptibilidad $C_x/T = (\partial S/\partial T)_X = -(\partial^2 A/\partial T^2)$ tiene una cota superior: no crece indefinidamente cuando la temperatura se anula.

El dominio de $(\partial S/\partial T)_X$ está restringido por estabilidad: el coeficiente debe ser positivo. El dominio de $(\partial S/\partial X)_T$ no está condicionado por la estabilidad: puede ser positivo, negativo o cero en a cualquier temperatura.

En su breve argumento Su and Chen analizan la relación entre el cambio de entropía isotermo $(\Delta S)_T$, el cambio adiabático de temperatura $(\Delta T)_s$, i el cambio de entropía $(\Delta S)_X$ en procesos a X constante.

La relación entre estas tres magnitudes viene dada por la regla de la cadena de Euler:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_T = -1, \tag{1}$$

cuya intepretación geométrica se muestra en la figura 1.

La interpretación física de la figure 1 tiene interés aquí. Supongamos que E_1 está situado en la menor temperatura antes alcanzada. Para conseguir ulteriores enfriamientos del sistema es necesario realizar un enfriamiento adiabático, tal y como señalan Su and Chen, pero antes de eso es necesario reducir isotérmicamente la entropía del sistema. La cuestión es que el proceso $E_1 \to E_3$ no es viable a través de la isolínea $X = X_1$. Por contra, es obligatorio realizar el proceso combinado $E_1 \to E_2 \to E_3$. De él se deduce que la susceptibilidad es:

* olalla@us.es; https://orcid.org/0000-0002-3750-9113; https://ror.org/03yxnpp24

Typeset by REVTEX

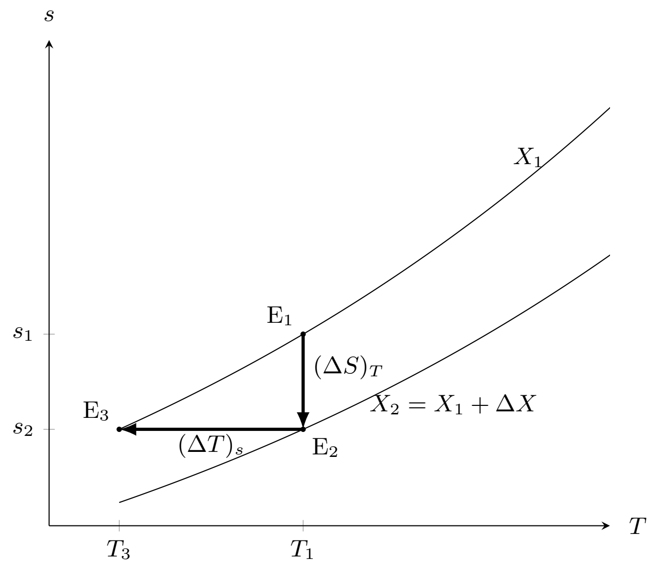

Figura 1 Un proceso de restauración de la variable X en dos tiempos. Primero una disminución isoterma de la entropía $(\Delta S)_T$; seguida de un enfriamiento adiabático $(\Delta T)_S$. La susceptibilidad $(\partial S/\partial T)_X$ (> 0) es la razón $(\Delta S)_T/(\Delta T)_s$ cuando $\Delta X \to 0$. Si el estado de equilibrio E_1 está a la mínima temperatura accesible T_1, este proceso es la única forma de alcanzar $T_3 < T_1$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = \lim_{\Delta X \to 0} \frac{(\Delta S)_T}{(\Delta T)_s} = - \lim_{\Delta X \to 0} \frac{S(T, X + \Delta X) - S(T, X)}{T(S, X + \Delta X) - T(S, X)}. \tag{2}$$

La ecuación (2) es similar a la ecuación (7) de Su and Chen salvo porque C_x/T se expresa como $(\partial S/\partial T)_X$.

Cuando la temperatura se anula en la ecuación (2) el teorema de Nernst implica que el numerador se anula. La inaccesibilidad de la isoterma cero, que deriva del teorma, implica que el denominador también se anula.

Sin embargo no hay forma de discriminar cual de los dos —$(\Delta T)_S$ o $(\Delta S)_T$— se anula más rápidamente. Con $C_x = T(\partial S/\partial T)_x = T(\Delta S)_T/(\Delta T)_s$, no hay forma de saber si la capacidad calorífica se anula o no.

En su argumento Su and Chen señalan que $-(\Delta T)_s < T$; añaden que $(\Delta T)_S/T$ es finita; y entonces C_x se anula. Pero la premisa es solo válida si $(\Delta T)_S$ se anula tan rápidamente como T. No ofrecen demostración de esto. En realidad no hay tal prueba hasta que se consideran otros indicios como la anulación de C_x cuando $T \to 0$.

La conclusión final es que en $S(T, X)$ la dependencia de X es independiente de la dependencia en T. Por tanto, la condición $\lim_{T\to 0}(\partial S/\partial X)_T = 0$ no implica condición alguna sobre $\lim_{T\to 0}(\partial S/\partial T)_X$.[6; 7; 8]

DECLARACIONES

El autor declara que no existen conflictos de interés. Este trabajo no estuvo financiado.

Esta versión se publica en `zenodo` doi: 10.5281/zenodo.11064906

REFERENCIAS

[1] S. Su and J. Chen, A concise proof of the equivalence of the Nernst theorem and the heat capacity statement of the Third Law of Thermodynamics, Modern Physics Letters A **37**, 2250246 (2022).

[2] Z. Yan and J. Chen, An equivalent theorem of the Nernst theorem, Journal of Physics A: Mathematical and General **21**, L707 (1988).

[3] P. T. Landsberg, A comment on Nernst's theorem, Journal of Physics A: Mathematical and General **22**, 139 (1989).

[4] I. Oppenheim, Comment on 'an equivalent theorem of the Nernst theorem', Journal of Physics A: Mathematical and General **22**, 143 (1989).

[5] A. J. Kox, Confusion and clarification: Albert Einstein and Walther Nernst's heat theorem, 1911–1916, Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics **37**, 101 (2006).

[6] A. Y. Klimenko, Teaching the third law of thermodynamics, The Open Thermodynamics Journal **6**, 1 (2012).

[7] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Longmans, 1927 (Repub Dover 1990)).

[8] J. M. Martín-Olalla and A. Rey de Luna, Universal restrictions to the conversion of heat into work derived from the analysis of the Nernst theorem as a uniform limit, Journal of Physics A: Mathematical and General **36**, 10.1088/0305-4470/36/29/303 (2003).