

## SUBLIMACION Y TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Alfonso Correa Villalobos

Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional

Leopoldo Garcia-Colín S.

Centro de Investigación del Instituto Politécnico Nacional

(Recibido: 20 Agosto de 1963)

### RESUMEN

*Se analiza el problema de si la existencia de calores de sublimación diferentes de cero en el cero absoluto de temperatura constituye una violación de la tercera ley de la termodinámica. La discusión se hace por métodos de la mecánica estadística modificando el tratamiento dado por S.J. Glass y M.J. Klein a este problema.*

### INTRODUCCION

La tercera ley de la termodinámica afirma que el cambio en la entropía de un sistema termodinámico sujeto a un proceso reversible isotérmico, es cero en el cero absoluto de temperatura. Esto implica que en un cambio reversible de fase,

el calor latente asociado es cero en el cero absoluto. Sin embargo, de la termodinámica es posible obtener una expresión para la entropía de un vapor en equilibrio con un cristal; esta entropía queda expresada en términos del calor de sublimación en el cero absoluto, el cual se puede determinar para cualquier sustancia por medio de la ecuación de Kirchhoff.

La existencia de calores de sublimación  $\lambda_0$ , diferentes de cero en el cero absoluto implica que para un proceso de sublimación reversible

$$\lim_{T \rightarrow 0} T \Delta S = \lambda_0 \quad (1)$$

El propósito de este trabajo es demostrar que este resultado no constituye una violación de la tercera ley de la termodinámica.

#### Formulación del Problema

La segunda ley de la termodinámica nos dá la siguiente expresión para el cambio infinitesimal en la entropía de un mol de un gas perfecto:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{R}{p} dp \quad (2)$$

donde  $C_p$  es el calor específico por mol a presión constante. Si  $C_i$  representa la contribución al calor específico proveniente de los modos rotacionales vibracionales, podemos escribir que

$$C_p = \frac{5}{2} R + C_i \quad (3)$$

Sustituyendo esta relación en (2) e integrando obtenemos:

$$S = \frac{5}{2} R \log T + \int_0^T \frac{C_i}{T} dT - R \log p + S_0 \quad (4)$$

donde  $S_0$  es la llamada constante de entropía y el término de la integral permanece finito en vista de que  $\frac{C_i}{T} \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0^+$ .

Consideremos ahora un proceso de sublimación en el cual un mol de sustancia pasa de la fase sólida a la fase gaseosa. Si  $S_g$  y  $S_c$  representan la entropía por mol de sustancia en las fases gaseosa y sólida respectivamente, y  $\lambda$  es el calor de sublimación por mol a temperatura  $T$ , entonces de la segunda ley de la termodinámica podemos escribir que:

$$S_g - S_c = \frac{\lambda}{T} \quad (5)$$

Suponiendo que la entropía del cristal es cero en el cero absoluto, escribimos:

$$S_c = \int_0^T \frac{C_c}{T} dT \quad (6)$$

donde  $C_c$  es el calor específico de la fase sólida a presión constante.

El calor de sublimación  $\lambda$  a temperatura  $T$  está relacionado con el calor de sublimación en el cero absoluto  $\lambda_0$  por medio de la ecuación de Kirchhoff<sup>2</sup>

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T (C_g - C_c) dT \quad (7)$$

donde  $C_g$  y  $C_c$  representan los calores específicos a presión constante de las fases gaseosa y sólida respectivamente.

Sustituyendo (6) y (7) en la ecuación (5) obtenemos una expresión para  $S_g$ , la cual, sustituida en (4) nos da la ecuación de la curva de sublimación:

$$\log p = - \frac{\lambda_0}{RT} + \frac{5}{2} \log T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T (C_g - C_c) dT}{T^2} dT + \left( \frac{S_0}{R} - \frac{5}{2} \right) \quad (8)$$

(Al término que aparece dentro del paréntesis se le conoce como la constante química. Para muchos problemas el valor de esta constante no interesa, pero en los fenómenos que involucran un cambio de fase o una reacción química esta constante aparece explícitamente en las fórmulas. De este hecho proviene la importancia de la determinación de la constante química. Dicha constante se puede determinar para cualquier sustancia por un análisis de los resultados experimentales utilizando la ecuación de la curva de la sublimación<sup>2</sup>).

Para un gas monoatómico  $C_v = 0$  y la ecuación (4) se reduce a

$$s = \frac{5}{2} R \log T - R \log p + s_0 \quad (9)$$

Sustituyendo el valor de  $\log p$  dado en (8), en la ecuación (9) vemos que la entropía de un mol de vapor monoatómico en equilibrio con su cristal está dada por la expresión:

$$s_g = \frac{\lambda_0}{T} + \int_0^T \frac{\int_0^T C_c dT}{T^2} dT + \frac{5}{2} R \quad (10)$$

Puesto que para un cristal  $C_c \rightarrow 0$  como  $T^3$  cuando  $T \rightarrow 0$ , entonces en el límite  $T = 0$  la entropía del vapor tiene como término significativo a la expresión  $\lambda_0/T$  y podemos escribir:

$$\lim_{T \rightarrow 0} s_g = \lambda_0 \quad (11)$$

Suponiendo que la entropía por mol de cristal es cero en el límite  $T = 0$ , entonces si  $\Delta S$  representa la diferencia de entropía entre las dos fases para un mol de sustancia, tenemos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} T \Delta S = \lambda_0 \quad (12)$$

donde  $\lambda_0$ , el calor de sublimación en el cero absoluto, se puede determinar por medio de la ecuación de Kirchhoff conociendo el calor de sublimación  $\lambda$  a temperaturas accesibles y conociendo los calores específicos a presión constante de las dos fases<sup>2</sup>.

Ahora bien, la tercera ley de la termodinámica afirma que en cualquier proceso isotérmico reversible:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (13)$$

y si  $\Delta S$  es la diferencia de entropía entre dos fases, la tercera ley implica que el calor latente asociado con cualquier fase debe ser cero en el límite  $T = 0$ ; esto es,

$$\lim_{T \rightarrow 0} T \Delta S = 0 \quad (14)$$

y de (12) podríamos concluir que la existencia de calores de sublimación diferentes de cero en el cero absoluto constituye una violación de la tercera ley de la termodinámica.

## DESARROLLO

Vamos a demostrar que la ecuación (12) no constituye una violación de la tercera ley. Obtendremos que para un proceso de sublimación en el cero absoluto se cumple la ecuación (14), aún y cuando (12) sea válida termodinámicamente. Para demostrar esto introduciremos una sola hipótesis. En efecto, supongamos que el vapor en equilibrio con su cristal se comporta como gas perfecto a temperaturas ordinarias. Vamos entonces a demostrar que el vapor en equilibrio con su cristal tiene que comportarse como gas perfecto clásico a bajas temperaturas.

Obviamente el vapor saturado al comprimirse isotérmicamente no puede comportarse como gas perfecto puesto que se produce una condensación; pero como estamos interesados solamente en el comportamiento de la fase gaseosa, podemos consi-

derar que se trata de un gas perfecto.

El argumento dado aquí es esencialmente el mismo que presentan Glass y Klein<sup>3</sup>.

Para un sistema de  $N$  moléculas (monoatómicas por simplicidad) independientes, idénticas e indistinguibles, la distribución de partículas sobre sus niveles de energía está dada por la ecuación<sup>4</sup>:

$$n_i = \frac{1}{\zeta e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (15)$$

donde  $\beta = \frac{1}{kT}$  y  $NkT \log \zeta$  es el potencial termodinámico de Gibbs; esto es,  $\zeta = e^{\mu/kT}$  siendo  $\mu$  el potencial químico.

Si  $g_g$  es la función de Gibbs por mol para el vapor en equilibrio con su cristal y  $g_c$  es la función de Gibbs por mol correspondiente al cristal entonces

$$g_g = g_c \quad (16)$$

y esta ecuación puede escribirse como:

$$f_g + p(v_g - v_c) = f_c \quad (17)$$

donde las  $f$ 's representan la energía libre por mol y las  $v$ 's los volúmenes molares. En general  $v_g \gg v_c$  y aproximando podemos escribir

$$f_g + pv_g = f_c \quad (18)$$

y esta ecuación implica que

$$\mu_g = -kT \log Z_c \quad (19)$$

donde  $\mu_g$  es el potencial químico para el vapor y  $Z_c$  es la función de partición para



un átomo del cristal. Esto es

$$Z_c = \sum_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \quad (20)$$

Si  $u_0$  es la energía de amarre por átomo del cristal, los niveles de energía para un átomo en el cristal pueden escribirse como

$$\epsilon_n = -u_0 + \left(n + \frac{1}{2}\right) b\nu \quad (21)$$

y la función de partición por átomo, en forma general, puede escribirse como<sup>1</sup>:

$$Z_c = e^{u_0/kT} Z(\nu) \quad (22)$$

donde  $Z(\nu)$  es la función de partición correspondiente a los modos vibraciones del átomo en el cristal, esto es,

$$Z(\nu) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{b\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{b\nu}{kT}\right)} \quad (23)$$

Calculando la energía libre para un cristal de  $N$  átomos y dividiendo entre  $N$ , obtenemos:

$$f_c = -u_0 + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} b\nu g(\nu) d\nu + kT \int_0^{\infty} \left[ \log\left(1 - \exp\left(-\frac{b\nu}{kT}\right)\right) \right] g(\nu) d\nu$$

donde  $Ng(\nu)d\nu$  es el número de modos normales con frecuencias comprendidas en el rango  $(\nu, \nu + d\nu)$ . Tomando el límite vemos que:

$$\lim f_c = -u_0 + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} b\nu g(\nu) d\nu$$

Estamos interesados en el signo del potencial químico a bajas temperaturas y para este propósito podemos hacer cero la energía del punto cero, ya que esta cantidad es menor que la energía de amarre de un átomo en el cristal. Si no fuera así, no se tendría al átomo en el cristal y en consecuencia no se tendría fase sólida.

Entonces

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu_g = \lim_{T \rightarrow 0} f_c = -u_0 \quad (24)$$

Esto puede obtenerse también en una forma mas sencilla, haciendo cero la energía del punto cero, desde un principio, en la ecuación (21). Esto nos conduce a una  $Z(\nu)$  de la forma siguiente:

$$Z(\nu) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{b\nu}{kT}\right)}$$

para la cual

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z(\nu) = 1 \quad (25)$$

Por lo tanto, cuando  $T \rightarrow 0$ ,

$$\zeta = \exp\left(-\frac{u_0}{kT}\right) \quad (26)$$

y podemos concluir que  $\zeta \ll 1$  en el límite  $T = 0$ . Siendo  $\zeta$  mucho menor que uno en el límite  $T = 0$  podemos despreciar el término  $\mp 1$  en la ecuación (15) y la distribución de partículas sobre los niveles de energía se reduce a la distribución de Maxwell Boltzmann:

$$n_i = \zeta e^{-\beta\epsilon_i} \quad (27)$$



Por lo tanto, el vapor en equilibrio con su cristal se comporta como gas perfecto clásico a temperaturas bajas.

Este resultado aparentemente está en contradicción con el resultado bien conocido de que los gases perfectos de Bose-Einstein y Fermi-Dirac se comportan como clásicos a temperaturas altas y densidades bajas. Para ver que tal contradicción es sólo aparente consideremos la ecuación que determina al parámetro  $\zeta$  en término de la densidad y la temperatura<sup>4</sup>:

$$N = \frac{4\pi(2mkT)^{\frac{5}{2}} V}{b^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\zeta [e^{x^2} \pm 1]} \quad (28)$$

Para un gas de Bose (signo -) el parámetro  $\zeta$  debe ser menor o igual a uno, ya que valores positivos de  $\zeta$  nos conduce a un número negativo de partículas lo cual no tiene sentido. El valor  $\zeta = 1$  corresponde al caso de degeneración fuerte de Bose-Einstein. De la ecuación (26) vemos que este caso no puede presentarse en el vapor en equilibrio con su cristal en el límite  $T = 0$ . Esto no implica que no ocurra a temperaturas mayores; sólo que entonces ya no podemos seguir usando la expresión (26) puesto que ésta se obtuvo como aproximación en el límite  $T = 0$ . De igual forma, debido a (26), el vapor en equilibrio con su cristal no presenta degeneración fuerte de Fermi-Dirac, (signo + y  $\zeta \rightarrow \infty$ ) a bajas temperaturas.

La ecuación (28) determina a  $\zeta$  en términos de la densidad y la temperatura. Esto, siempre y cuando el gas sea perfecto y sin presencia de una fase condensada. Para ver la relación entre  $\zeta$  y la densidad y la temperatura, consideremos el caso  $\zeta < 1$  llamado de degeneración débil porque la desviación en el comportamiento del clásico gas es pequeña.

Efectuando la división en el integrando de la ecuación (28) e integrando término a término obtenemos

$$y = \frac{Nb^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} = \zeta \pm \frac{\zeta^2}{2^{5/2}} + \frac{\zeta^3}{3^{3/2}} \pm \dots \quad (29)$$

Ésta serie converge rápidamente cuando  $\zeta \ll 1$ . De la ecuación (29) obtenemos

$$\zeta = y \left[ 1 \mp \frac{y}{2^{5/2}} + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^2 \mp \dots \right] \quad (30)$$

y las ecuaciones para la energía y la presión en términos de la cantidad  $y$  quedan como <sup>5</sup>:

$$E = \frac{3}{2} NkT (1 \mp 0.1786 y - 0.0033 y^2 \mp \dots) \quad (31)$$

$$P = \frac{NkT}{V} (1 \mp 0.1786 y - 0.0033 y^2 \mp \dots) \quad (32)$$

Por lo tanto, las desviaciones en el comportamiento del gas cuántico con respecto al gas clásico serán pequeñas para valores pequeños de  $y$ ; esto ocurre a temperaturas altas y densidades bajas.

El resultado sorprendente que hemos obtenido, y que parece en contradicción con lo anterior, de que el vapor en equilibrio con su cristal se comporta como gas perfecto clásico en el límite  $T = 0$ , proviene realmente del hecho de que está en equilibrio con su cristal. Esta condición es la que determina el valor de  $\zeta$ . En efecto, el parámetro  $\zeta$  que estamos considerando corresponde a un sistema formado por una fase gaseosa y una fase sólida; por lo tanto no podemos hacer afirmaciones con respecto al parámetro  $\zeta$  a partir de la ecuación (28) que se refiere exclusivamente a un gas. Lo que debemos hacer, si queremos tratar estadísticamente el problema en forma rigurosa, es considerar un sistema en equilibrio formado por  $N$  moléculas, de las cuales,  $N_g$  se encuentran en fase gaseosa y  $N_c$  en fase sólida, y demostrar que en el límite  $T = 0$ , el vapor se comporta como gas perfecto clásico. (Usualmente este problema se trata suponiendo que el vapor se comporta como gas perfecto; con la condición adicional, introducida para poder utilizar la aproximación de Stirling, de que  $N_g$  y  $N_c$  son grandes <sup>1</sup>).

Puesto que hemos obtenido que el vapor en equilibrio con su cristal se com-

parta como gas perfecto clásico, entonces hemos justificado la hipótesis introducida cuando se deduce la ecuación de Kirchhoff y por lo tanto hemos justificado estadísticamente el resultado termodinámico contenido en la ecuación (1).

Nuestro siguiente paso es demostrar que para un vapor en equilibrio con su cristal el número de partículas es cero en el límite  $T = 0$ .

Glass y Klein<sup>3</sup> lo demuestran calculando el potencial químico para el vapor utilizando la función de partición para un gas perfecto clásico, correspondiente a un sistema en contacto térmico con sus alrededores con un número  $N$ , constante, de moléculas.

Esto es<sup>6</sup>:

$$\mu_g = -kT \left( \frac{\partial \log Q}{\partial N_g} \right)_{T,V} \quad (33)$$

donde  $N_g$  es el número de moléculas en la fase gaseosa,  $V$  el volumen ocupado por el vapor y  $Q$ , la función de partición para el gas perfecto clásico, la cual está dada por la expresión<sup>6</sup>:

$$Q = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k T}{b^2} \right)^{3/2 N} \quad (34)$$

Esto conduce a:

$$\mu_g = -kT \log \left( \frac{2\pi m k T}{b^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N_g} \quad (35)$$

Después, utilizando (19) y (22) se encuentra que:

$$N_g = \left( \frac{2\pi m k T}{b^2} \right)^{3/2} V [Z(\nu)]^{-1} \exp\left(-\frac{u_0}{kT}\right) \quad (36)$$

Y de aquí, teniendo en cuenta (25), afirman que el número de partículas tiende a ce

ro exponencialmente cuando  $T \rightarrow 0$ .

Este argumento sería incuestionable a no ser por dos hechos: Primero, se ha utilizado la aproximación de Stirling para obtener la ecuación (35) a partir de (34). Esta aproximación es válida cuando  $N_g$  es grande; por lo tanto, sería conveniente no hacer uso de ella para argumentar posteriormente que  $N_g \rightarrow 0$ . Segundo, la función de partición (34), es adecuada para describir un sistema en contacto térmico con sus alrededores con un número constante de moléculas; pero no lo es, para un sistema en contacto térmico con sus alrededores y con un número variable de moléculas, y menos aún cuando el número de moléculas es pequeño.

En vista de esto, procederemos de la forma siguiente: vamos a referirnos al sistema formado por la fase gaseosa solamente, considerándolo como un gas perfecto clásico en contacto térmico y material con sus alrededores (la fase sólida); esto es, considerándolo como un sistema que tiene un número variable de partículas cuyo potencial químico está determinado por la condición de que está en equilibrio con su cristal; y luego calcularemos el número de partículas de este sistema como función de la temperatura.

La propiedades termodinámicas de este sistema están determinadas por la gran función de partición la cual puede escribirse como <sup>6</sup>:

$$\Xi(V, \mu, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N, T, V) \exp \frac{\mu N}{kT} \quad (37)$$

Para un gas monoatómico (a temperaturas bajas todos los gases se comportan como monoatómicos) utilizando (34) la ecuación (37) queda expresada como:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[ \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp \frac{\mu}{kT} \right]^N \quad (38)$$

Por lo tanto

$$\Xi = \exp \left[ \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp \frac{\mu}{kT} \right] \quad (39)$$

$$\log \Xi = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp \frac{\mu}{kT} \quad (40)$$

El número de moléculas para un sistema en contacto térmico y material con sus alrededores, en términos de la gran función de partición, está dado por la siguiente ecuación<sup>6</sup>:

$$N = kT \left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (41)$$

y de aquí, y de la ecuación (40), obtenemos:

$$N = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp \frac{\mu}{kT} \quad (42)$$

Como el potencial químico para un vapor en equilibrio con su cristal es negativo en el límite  $T = 0$ , ahora sí podemos afirmar que el número de partículas en la fase vapor tiende a cero exponencialmente cuando  $T \rightarrow 0$ . Esto implica que en el cero absoluto no hay proceso de sublimación.

Ahora bien, la ecuación (12) afirma que en un proceso de sublimación de un mol de sustancia

$$\lim_{T \rightarrow 0} T \Delta S = \lambda_0 \quad (43)$$

donde  $\lambda_0$  es la cantidad de calor que hay que introducir al sistema para que  $N_a$  átomos del cristal pasen a la fase gaseosa a temperaturas cero. Por otro lado, la energía que se requiere para que  $N_a$  átomos del cristal queden libres es  $N_a u_0$ , siendo  $u_0$  la energía de amarre por átomo; por lo tanto

$$\lambda_0 = N_a u_0 \quad (44)$$

y para  $N$  átomos, la ecuación (43) queda como

$$\lim_{T \rightarrow 0} T\Delta S = N\mu_0 \quad (45)$$

donde  $\Delta S$  representa ahora la diferencia de entropía entre  $N$  átomos del cristal y  $N$  átomos en el vapor. Puesto que hemos demostrado que el número de átomos en el vapor tiende a cero exponencialmente cuanto  $T \rightarrow 0$ , entonces

$$\lim_{T \rightarrow 0} T\Delta S = 0 \quad (46)$$

Además, puesto que  $\Delta S = N\Delta s$ , donde  $\Delta s$  es la diferencia de entropía entre un átomo en el cristal y un átomo en el vapor, entonces

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta s = 0 \quad (47)$$

y podemos concluir que la existencia de calores de sublimación diferentes de cero absoluto no constituye una violación de la tercera ley de la termodinámica.

## REFERENCIAS

- 1.- A.H. Wilson. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (1957).
- 2.- M.W. Zemansky. *Heat and Thermodynamics*, McGraw Hill (1957)
- 3.- S.J. Glass M.J. Klein. *Physica* 25, 277 (1959).
- 4.- E. Schrodinger. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press (1960).
- 5.- R.C. Tolman. *The principles of Statistical Mechanics*. Oxford University Press (1938).
- 6.- T.L. Hill. *Statistical Mechanics*. McGraw Hill (1956).