

Walther Nernst, la bombilla eléctrica y el tercer principio.

Justo R. Pérez

Departamento de Física Fundamental y Experimenta Electrónica y Sistemas. Facultad de Física. Universidad de La Laguna. 38205 La Laguna. Tenerife.

Extracto de la conferencia impartida en el curso : La Ciencia en el Siglo XX: Ciencia y Sociedad. 14 de Diciembre de 2000

Resumen

Se hace un repaso de la problemática en torno a la formulación del Tercer principio de la Termodinámica, centrado en el contexto de la Química Física de principios del siglo XX, el antiguo problema de determinar las afinidades químicas, un problema tecnológico como la invención y posterior mejora de la bombilla de iluminación eléctrica, el consecuente interés por el estudio de la radiación del cuerpo negro, y la formulación de la hipótesis cuántica, a la vez que se sigue la semblanza personal de Walter Nernst

1. Walther Nernst



Walther Nernst nació en 1864 en Briesen en Prusia Occidental, y estudió en varias ciudades alemanas y suizas entre ellas en Gratz, donde fué alumno de Ludwig Boltzmann (1844-1906) y donde coincidió con otros

notables investigadores como por ejemplo Svante Arrhenius (1859-1927).

La influencia que Boltzmann y la buena organización de su instituto ejercieron sobre Nernst fue notoria a lo largo de su vida. Una muestra de ello es su continuo empeño de aplicar métodos teóricos a la experimentación ya que como establecía el propio Boltzmann en una frase que Nernst citaba con frecuencia:

"Nada es más práctico que la teoría"

Sus primeros trabajos están centrados principalmente sobre los efectos del magnetismo en los fenómenos de electricidad y calor y sobre el efecto Hall (rotación de las líneas del campo eléctrico bajo la influencia de un campo magnético). Estos trabajos le hacen adquirir una notable experiencia en los fenómenos eléctricos y magnéticos así como una

buena formación en el diseño y construcción de dispositivos experimentales, una faceta para la que estuvo dotado de una extraordinaria habilidad

Posteriormente viaja a Liepzig como asistente del químico Wilhem Ostwald (1853-1932) quien le propone la investigación de la relación entre la fuerza electromotriz de las pilas galvánicas con el calor de reacción, una investigación tendente a contrastar las relaciones termodinámicas conocidas como relaciones de Gibbs-Helmholtz. Este trabajo le introduce de lleno en la fisicoquímica siéndole de suma utilidad el bagaje adquirido a través de su contacto con Arrhenius cuyas teorías sobre la disociación



electrolítica no eran bien entendidas por muchos químicos de la época, con excepción de Jacobus Van't Hoff (1852-1911) y algunos otros. Una falta de entendimiento debida, según Nernst, a su escasa experiencia con los fenómenos eléctricos y magnéticos. En esta época conoce a Max Planck (1853-1947), muy interesado en esa época en los trabajos sobre la Termodinámica, con el cual tuvo un interesante intercambio científico que posteriormente se verá de notables consecuencias.

Aparte del nivel y la profundidad de esta serie de trabajos, hemos de mencionar la influencia que jugó el desarrollo de un dispositivo tecnológico: la lámpara electrolítica, y las investigaciones en torno a la misma en el establecimiento de su resultado más conocido el "Teorema del calor" más conocido posteriormente como Tercer principio de la Termodinámica.

1.1 La lámpara electrolítica

El uso de la electricidad como dispositivo de iluminación se remonta a Sir Humphrey Davy (1778-1829) quien utilizó la pila recién descubierta por Alessandro Volta (1745-1827) para producir el primer arco voltaico



(salto de una chispa de corriente eléctrica entre dos electrodos suficientemente próximos). Asimismo fué Davy quien primero observó la intensa luz emitida por un filamento de platino incandescente al pasar por el mismo una corriente eléctrica. Fue

finalmente Thomas A. Edison (1847-1931) quien dio forma a la primera lámpara eléctrica en un sentido próximo al actual al hacer pasar una corriente eléctrica por un filamento de carbono en el interior de un bulbo en el que se ha hecho vacío.

Aparte de la consecución de vacío, el principal problema de dichas lámparas era la construcción del filamento. Los primeros filamentos fueron contruidos de carbono, hechos con fibras de caña de bambú insertadas en un molde y posteriormente carbonizadas en un horno, pero éstos eran muy frágiles y de duración limitada y, aunque se introdujeron algunas modificaciones utilizando otras materias como el algodón y la celulosa, la constucción de un filamento duradero y fiable continuó siendo un problema durante bastante tiempo.

Como alternativa a la lámpara de Edison y para evitar algunos de los problemas que ésta presentaba Nernst propone en 1897 un modelo de lámpara fundamentado en un principio físico diferente a la lámpara de

Edison, conocida como lámpara electrolítica.

El fundamento de esta lámpara electrolítica, en la cual comienza a trabajar en 1898, estaba basado en el hecho de que algunas sustancias como el Oxido de Magnesio que no son conductoras a temperaturas ordinarias se tornan conductoras a altas temperaturas debido a una disociación electrolítica interna, emitiendo al paso de la corriente una brillante luz blanca perfectamente válida para proporcionar iluminación artificial.



Los trabajos sobre la misma se sitúan en un contexto en el que coinciden:

- Un interés en una innovación técnica de gran importancia industrial y sociológica como es la iluminación eléctrica.
- El fundamento físico de dicho dispositivo como es la radiación del cuerpo negro en función de la temperatura.
- El interés (soñado por mucho tiempo) de poder determinar a priori el estado de equilibrio de una reacción química en función de la temperatura.

La lámpara de Nernst no necesitaba del vacío y el filamento o dispositivo iluminador que, en un diseño más elaborado, estaba construido de una mezcla de óxidos de tierras raras, principalmente zirconio se mostraba más duradero que las lámparas de carbono. Sin embargo debido a que el dispositivo iluminador no era conductor a temperatura ambiente requería de un calentamiento previo, para lo cual se utilizaba una resistencia de platino. Además la lámpara necesitaba de un lastre para evitar un excesivo incremento de la corriente, un dispositivo complejo formado por una espira de hierro en un bulbo lleno de hidrógeno y que aprovechaba el hecho de que el hierro incrementa notablemente su resistencia con la intensidad de corriente.

Nernst trató en primer lugar de obtener financiación para el desarrollo de la lámpara de Siemens & Halske, empresa



fundada en 1847 por Werner von Siemens (1816 - 1883) y Johann Halske (1814-1890) dedicada inicialmente a la producción de material para el telégrafo, pero que pronto desvió su atención al desarrollo industrial de la electricidad, la cual

no acogió demasiado favorablemente el proyecto. Sin embargo éste sí fue bien acogido por la recién creada Allgemeine Elektrizitäts-gesellschaft (AEG), empresa pionera en la electrificación de Alemania. En 1898 llegan a un acuerdo que es habitualmente citado como el primer acuerdo entre un científico y un industrial ventajoso financieramente para el primero, por el cual comienzan a construirse en serie las bombillas en varias plantas en Alemania y Estados Unidos.

Nernst creía que los filamentos metálicos no eran capaces de producir una luz suficientemente intensa como para ser comercialmente interesantes, y por tanto se decidió por el uso de las combinaciones electrolíticas que sin embargo tenían el handicap de necesitar un precalentamiento. Sin embargo su compatriota Auer von Welsbach descubrió en 1886 que un filamento de osmio era capaz de emitir una luz lo suficientemente estable y poderosa como para resultar de interés comercial. El problema es que el osmio no es lo suficientemente resistente, por lo que comenzó a experimentarse con diversas aleaciones hasta que finalmente en 1906 y bajo la dirección del norteamericano Irving Langmuir, que había sido uno de los discípulos de Nernst, la combinación de osmio y volframio (tungsteno) produjo el éxito



esperado conduciendo a las denominadas lámparas Osram (Osmium-wolfram), que finalmente acabaron imponiéndose frente a las lámparas de Nernst que dejaron de fabricarse en masa pocos años después.

Las investigaciones sobre la lámpara con filamento de carbono llevaban de forma inmediata a estudiar varias magnitudes, sobre este y otros materiales candidatos a ser utilizados como filamentos.

- La relación entre el calor(energía) absorbido y el incremento de temperatura (capacidad calorífica)
- La intensidad y distribución de la radiación emitida en función de la temperatura (radiación del cuerpo negro).
- La conductividad eléctrica a alta temperatura.

Esto condujo a numerosas investigaciones de la que podemos destacar la realizada por Wilhem Weber (1804-1891) y continuada por Louis Paschen (1865-1947), Wilhem Wien (1864-1928) y algunos otros, de la cual se extrae como conclusión más relevante el hecho de que la longitud de onda del máximo de intensidad de radiación es proporcional al inverso de la temperatura (ley del desplazamiento de Wien), una observación que junto con la de que la frecuencia de las vibraciones térmicas es proporcional a la temperatura del cuerpo radiante condujo a la obtención por M. Planck de la distribución de la radiación del cuerpo negro en función de la longitud de onda y la temperatura, y la consiguiente introducción en la deducción de la misma de la hipótesis del cuanto de energía.



Nernst aborda el problema de la conductividad en su intento por mejorar la eficiencia de las sustancias con las que ha construido su lámpara. El mecanismo de conducción del Oxido de Magnesio y otras sustancias (óxidos de zirconio, torio, ytrio, etc) electrolíticas utilizadas en la lámpara es inverso al de los metales ordinarios. En los metales la conductividad aumenta a baja temperatura, mientras que en los sólidos electrolíticos ésta aumenta a alta temperatura hasta valores realmente sorprendentes. En el desarrollo de estos experimentos Nernst desarrolló hornos especiales utilizando para ello el iridio, una de las sustancias conocidas con punto de fusión más alto y de numerosa instrumentación y equipos de calibración

Determinar el grado de disociación de las sustancias electrolíticas usadas en la construcción de la lámpara requiere ahondar en el conocimiento del equilibrio de las reacciones químicas a alta temperatura. Nernst lleva a cabo numerosos experimentos, así como diversos intentos teóricos de determinar dicho grado de disociación haciendo uso de las propiedades térmicas de las sustancias reaccionantes, intentos que le llevan a formular su hipótesis o teorema del calor que daría lugar al tercer principio de la termodinámica.

1.2 La síntesis del amoniaco

De forma paralela esta experimentación le lleva a abordar entre otros un problema químico de extraordinaria importancia industrial como es la síntesis del NH_3 a partir de sus constituyentes, lo cual había sido intentado sin éxito por Oswald y que en ese momento estaba siendo trabajado por Fritz Haber. Nernst pone bajo cuestión los datos ofrecidos por Haber y realiza sus propios experimentos sugiriendo que el proceso debe llevarse a cabo bajo una presión más elevada. Finalmente Haber siguiendo la sugerencia de Nernst del uso de alta presión consigue desarrollar un método comercialmente eficaz, que se mostró de extraordinaria importancia en la fabricación de abonos químicos así como otros productos de extendido uso como por ejemplo los explosivos.

1.3 El desarrollo de la hipótesis cuántica.

En 1905 Nernst es propuesto como director del Instituto de Química Física de Berlín. En su nuevo puesto tiene todos los medios para desarrollar la investigación necesaria para la contrastación de su hipótesis y las consecuencias de la misma. Así al interés por determinar los calores específicos a distintas temperaturas se suma ahora el



momento llamado Albert Einstein.

interés de su determinación a bajas temperaturas. Estas investigaciones se verían estimuladas por un sorprendente resultado teórico publicado desde la oficina de patentes de Zurich por un joven poco conocido en ese

Einstein publica en 1907 un trabajo en el que haciendo uso de la hipótesis de Planck determina el calor específico de un sólido llegando a la conclusión de que a temperaturas suficientemente altas ésta es constante siendo la capacidad calorífica molar de todos los sólidos la misma lo cual confirmaba un antiguo resultado empírico conocido como ley de Dulong y Petit, pero que a baja temperatura la capacidad calorífica de los sólidos debe tender a cero. Como contrastación experimental pone el ejemplo del carbono en forma de diamante cuyo valor cambia de 5.5 cal/Kmol a 985°C hasta 0.76 cal/Kmol a -50.5°C .

Las consecuencias de la hipótesis de Nernst llevan a pensar que los calores específicos se anulan en el cero absoluto por lo que el trabajo de Einstein, reafirma las ideas de Nernst y viceversa. De hecho el trabajo de Einstein fue principalmente conocido a través de las citas y discusiones realizadas por Nernst entre 1909 y 1910. En 1910 Nernst decide a viajar a Zurich a entrevistarse con Einstein, una visita que a algún colega de Einstein en Zurich le mereció el comentario de "Ese Einstein debe ser un tipo listo cuando el gran Nernst viene de tan lejos, desde Berlín a Zurich, para entrevistarse con él".

1.4 Las conferencias Solvay.



Nernst fue uno de los principales promotores de la primera conferencia Solvay llevada a cabo en 1911 en el Hotel Metropole de Bruselas y que reunió a 31 de los más prominentes físicos y químicos de la época. Este congreso, financiado por el industrial y químico belga Ernest Solvay sirvió como acicate para la difusión de las nuevas ideas relativas a la hipótesis cuántica y al teorema de Nernst. Por citar un apunte matemático, Henri Poincaré fue uno de los más impresionados por los debates de dicha conferencia publicando una serie de trabajos sobre el tema entre

1911 y 1912 que fueron un importante respaldo a los aspectos matemáticos de la nascente hipótesis cuántica.

Nernst acabó recibiendo el premio Nobel en 1920 después de haber sido nominado varias veces. En el fondo, una agria polémica con Svante Arrhenius, antiguo colaborador y amigo en la que se mezclaban asuntos de naturaleza científica con otros de desconsideración personal. Arrhenius, muy influyente en el comité de concesión de los Nobel, puso repetidamente en cuestión la generalidad de la hipótesis de Nernst, hasta que la sucesión de evidencias experimentales y el respaldo de la nascente teoría cuántica fueron superiores que la oposición de Arrhenius.

A partir de 1920 el trabajo científico de Nernst fue decayendo gradualmente, a pesar de ello todavía su genio inventor tuvo algunas notables contribuciones como la del primer piano electrónico en 1930 en el que la caja de resonancia fué sustituida por un amplificador y un altavoz. Sin embargo su disconformidad con la evolución política en Alemania le fueron haciendo retirar gradualmente acudiendo sólo en contadas ocasiones a las reuniones de la Academia de las Ciencias. A nivel internacional también había sufrido severas críticas por su participación y la de algunos de sus discípulos en la fabricación de armas químicas. Por otra parte, Nernst que había perdido dos de sus hijos en la primera guerra mundial, tenía dos hijas que al ser sus maridos de origen judío tuvieron que emigrar a Inglaterra. La separación de sus hijas le hicieron aislarse aún más del entorno científico y político alemán hasta que la muerte le sobrevino en 1941.

Si bien la contrastación experimental y el desarrollo de la hipótesis de Nernst, aparece de forma evidente en la física de bajas temperaturas, su desarrollo histórico estuvo ligado precisamente al estudio de determinadas reacciones químicas a altas temperaturas. Sin embargo éste no fue un hecho aislado, una necesidad social:

la iluminación, un dispositivo tecnológico: la bombilla eléctrica, un problema relacionado con éste: la radiación del cuerpo negro, una reciente innovación en las teorías físicas: la hipótesis cuántica, una vieja aspiración: la determinación de las afinidades químicas, la estrecha relación entre los métodos y las observaciones de la Química y la Física, la

personalidad científica de una mente inquieta como la de Nernst, y el trabajo casi anónimo de muchos de sus colaboradores crearon el caldo de cultivo suficiente para el desarrollo y establecimiento de lo que hoy conocemos como tercer principio de la Termodinámica en un más que notable ejemplo de interdisciplinariedad y universalización de la Ciencia.

- **D.Kormos** *Walther Nernst and the transition to modern physical science.* Cambridge University Press. 1999
- www.nernst.de